



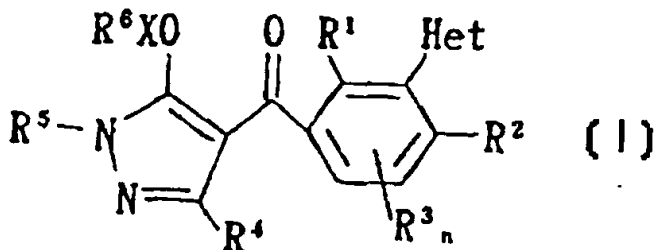
(51) 国際特許分類 C07D 231/20, 403/10, 413/10, 417/10, A01N 43/56, 43/76, 43/78, 43/80, 43/82		A1	(11) 国際公開番号 WO97/41105
		(43) 国際公開日 1997年11月6日(06.11.97)	
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01423		(74) 代理人 弁理士 東海裕作(TOKAI, Yusaku) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)	
(22) 国際出願日 1997年4月24日(24.04.97)			
(30) 優先権データ 特願平8/131170 1996年4月26日(26.04.96) 特願平8/17154 1996年11月13日(13.11.96) 特願平8/356866 1996年12月26日(26.12.96)		JP	(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO特許 (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(71) 出願人 (米國を除くすべての指定国について) 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP)		JP	添付公開書類 国際調査報告書
(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米國についてののみ) 阿達弘之(ADACHI, Hiroyuki)(JP/JP) 山口正男(YAMAGUCHI, Masao)(JP/JP) 宮原 治(MIYAHARA, Osamu)(JP/JP) 田中克典(TANAKA, Katsunori)(JP/JP) 川名 貴(KAWANA, Takashi)(JP/JP) 高橋明裕(TAKAHASHI, Akihiro)(JP/JP) 古川正巳(KOGUCHI, Masami)(JP/JP) 山岸秀樹(YAMAGISHI, Hideki)(JP/JP) 〒250-02 神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa, (JP)		JP	

(54)Title: NOVEL HETEROCYCLE-SUBSTITUTED BENZENE DERIVATIVES AND HERBICIDES

(54)発明の名称 新規なヘテロ環で置換されたベンゼン誘導体および除草剤

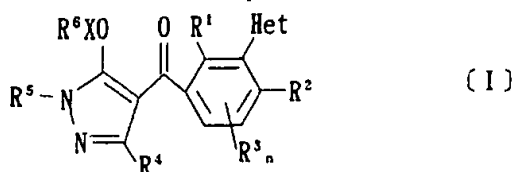
(57) Abstract

Compounds represented by general formula (I), wherein R^1 is halogeno, C_1-C_6 alkyl, C_1-C_6 alkoxy or the like; R^2 is halogeno, C_1-C_6 alkylsulfonyl or the like; n is 0, 1 or the like; Het is a saturated or unsaturated 5-membered heterocyclic group which is bonded to the benzene ring at a carbon atom and which contains one to four hetero-atoms selected from among N, O and S and is substituted with R^7 and R^8 ; R^3 is hydrogen or the like; R^4 is hydrogen, C_1-C_6 alkyl or the like; R^5 is C_1-C_6 alkyl or the like; R^6 is optionally substituted phenyl; and X is SO_2 , CH_2CO , methylene or the like. The above compounds exhibit an excellent herbicidal activity, so that compositions containing them are useful as herbicides.



(57) 要約

本発明は、一般式〔I〕



〔式中、 R^1 はハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル基又は C_{1-6} アルコキシ基等を、 R^2 はハロゲン原子又は C_{1-6} アルキルスルホニル基等を、 n は0, 1等を、Hetは、炭素原子で結合するN、O若しくはS原子を1から4個含む R^7 および R^8 で置換された飽和あるいは不飽和5員ヘテロ環基を、 R^3 は水素原子等を、 R^4 は水素原子又は C_{1-6} アルキル基等を、 R^5 は C_{1-6} アルキル基等を、 R^6 は置換されていてもよいフェニル基を、Xは SO_2 、 CH_2CO 又はメチレン基等を表す。〕で表される化合物である。

本発明化合物は優れた除草活性を有するため、本発明化合物を含有する組成物は除草剤として有用である。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GK	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	NE	ニジェール	US	米国
CG	コンゴ	JP	日本	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	KE	ケニア	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ共和国	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		
EE	エストニア						

明 細 書

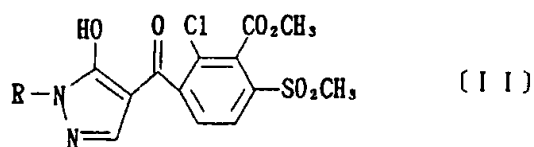
新規なヘテロ環で置換されたベンゼン誘導体および除草剤

技術分野：

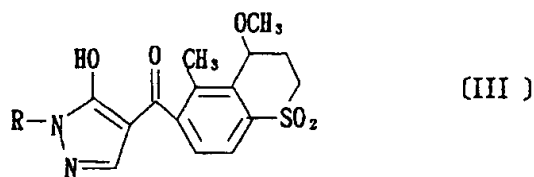
本発明は、ピラゾール環の 4 位にベンゾイル基が置換した新規ピラゾール誘導体及び除草剤に関する。

背景技術：

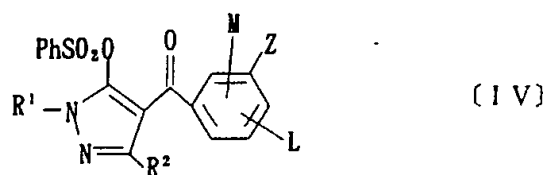
ピラゾール環の 4 位にベンゾイル基が置換したピラゾール骨格を有する除草剤としては、一般式〔I I〕



で表される化合物等が特開平 2 - 1 7 3 号公報に記載され、また、WO 9 3 / 1 8 0 3 1 号公報には、式〔I I I〕で表される化合物が記載されている。



さらにまた、WO 9 6 / 2 6 2 0 6 号公報には、式〔I V〕で表される化合物が記載されている。しかしながら、これらの化合物は例示がされているのみで、物性値の具体的記載はない。



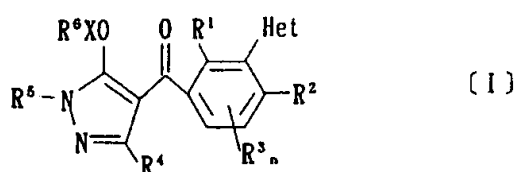
(Z = Hetero-yl)

本発明の目的は、工業的に有利に合成でき、より低薬量で効果の確実な安全性の高い、作物との選択性の良い除草剤を提供することである。

発明の開示：

本発明は、一般式〔I〕で表されるベンゾイル部の3位がヘテロ環で置換された4-ベンゾイルピラゾール化合物であって、ピラゾール環のエノール性水酸基が保護されている化合物を有効成分として含有することを特徴とする除草剤である。

すなわち、本発明は、式〔I〕



〔式中、R¹ は、ハロゲン原子、C₁₋₆ アルキル基、C₁₋₆ アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、C₁₋₆ ハロアルキル基、C₁₋₆ ハロアルコキシ基、C₁₋₆ アルキルチオ基、C₁₋₆ アルキルスルフィニル基又はC₁₋₆ アルキルスルホニル基を表す。

R² は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、C₁₋₆ アルキル基、C₁₋₆ アルコキシ基、C₁₋₆ ハロアルキル基、C₁₋₆ ハロアルコキシ基、C₁₋₆ アルキルチオ基、C₁₋₆ アルキルスルフィニル基又はC₁₋₆ アルキルスルホニル基を表す。

R^3 は、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、 C_{1-6} ハロアルキル基、 C_{1-6} アルキルチオ基、 C_{1-6} アルキルスルフィニル基又は C_{1-6} アルキルスルホニル基を表す。

n は 0、1、2 を表す。 n が 2 のとき、 R^3 は同一でも相異なってもよい。

Het は、炭素原子部分でベンゼン環と結合する、N、O 若しくは S 原子を 1 から 3 個含む R^7 および R^8 で置換された飽和あるいは不飽和 5 員ヘテロ環基を表す。

R^4 は、水素原子又は C_{1-6} アルキル基を表す。

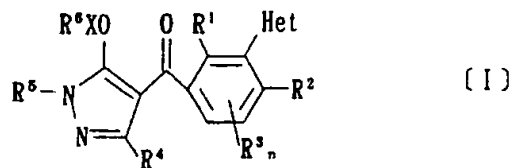
R^5 は、水素原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{2-6} アルケニル基又は C_{2-6} アルキニル基を表す。

R^6 は、 C_{1-6} アルキル基、 C_{3-8} シクロアルキル基、(C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基、 C_{1-6} ハロアルキル基、 C_{1-6} ハロアルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい) フェニル基を表す。

X は SO_2 、 $(CH_2)_mCO$ 、アルキルで置換されてもよい C_{1-6} アルキレン基又は単結合を表す。 m は 0、1、2、3 を表す。) で表される化合物又はそれら化合物を含有する除草剤である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、一般式〔I〕で表されるピラゾール化合物及びそれを有効成分として含有することを特徴とする除草剤である。



一般式〔I〕において、 R^1 は、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル等の C_{1-6} アルキル基、



メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、 t -ブトキシ等の C_{1-6} アルコキシ基、

ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル等の C_{1-6} ハロアルキル基、トリフルオロメトキシ基等の C_{1-6} ハロアルコキシ基、

メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ等の C_{1-6} アルキルチオ基、

メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、プロピルスルフィニル、イソプロピルスルフィニル等の C_{1-6} アルキルスルフィニル基又は、

メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、イソプロピルスルホニル基等の C_{1-6} アルキルスルホニル基を表す。

R^2 は、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル等の C_{1-6} アルキル基、

メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、 t -ブトキシ等の C_{1-6} アルコキシ基、

トリフルオロメチル、トリフルオロエチル等の C_{1-6} ハロアルキル基、

トリフルオロメトキシ、トリクロロメトキシ等の C_{1-6} ハロアルコキシ基、

メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ等の C_{1-6} アルキルチオ基、

メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、プロピルスルフィニル、イソプロピルスルフィニル等の C_{1-6} アルキルスルフィニル基又は、

メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、イソプロピルスルホニル基等の C_{1-6} アルキルスルホニル基を表す。

R^3 は、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル等の C_{1-6} アルキル基、

メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、 t -ブトキシ等の C_{1-6} アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、

トリフルオロメチル、トリフルオロエチル等の C_{1-6} ハロアルキル基、

メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ等のC₁₋₆ アルキルチオ基、

メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、プロピルスルフィニル、イソプロピルスルフィニル基等のC₁₋₆ アルキルスルフィニル基又は、

メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、イソプロピルスルホニル基等のC₁₋₆ アルキルスルホニル基を表す。

Hetは、N、O若しくはS原子を1から4個含み、置換基R⁷ およびR⁸ を有していてもよい飽和あるいは不飽和5員ヘテロ環基を表す。また、このヘテロ環基は炭素原子でベンゼン環と結合している。

Hetとしては、例えば、2-フリル、3-フリル、4-フリル、5-フリル、2-チエニル、3-チエニル、4-チエニル、5-チエニル、2-ピロリル、3-ピロリル、4-ピロリル、

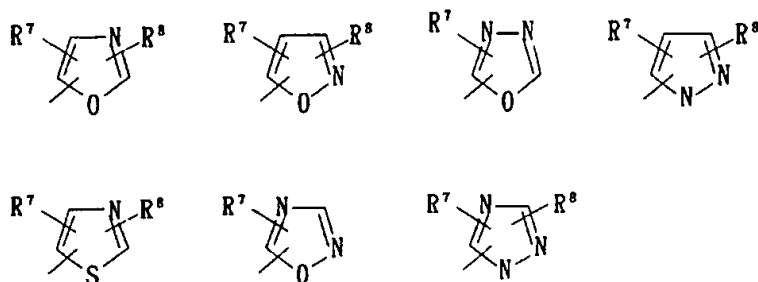
2-イミダゾイル、4-イミダゾイル、5-イミダゾイル、ピラゾール-3-イル、ピラゾール-4-イル、ピラゾール-5-イル、1, 3-オキサゾール-2-イル、1, 3-オキサゾール-4-イル、1, 3-オキサゾール-5-イル、1, 2-イソオキサゾール-3-イル、1, 2-イソオキサゾール-4-イル、1, 2-イソオキサゾール-5-イル、1, 3-チアゾール-2-イル、1, 3-チアゾール-4-イル、1, 3-チアゾール-5-イル、1, 2-イソチアゾール-3-イル、1, 2-イソチアゾール-4-イル、1, 2-イソチアゾール-5-イル、

1, 2, 4-オキサジアゾール-3-イル、1, 2, 4-オキサジアゾール-5-イル、1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル、1, 3, 4-オキサジアゾール-5-イル、1, 2, 4-チアジアゾール-3-イル、1, 2, 4-チアジアゾール-5-イル、1, 3, 4-チアジアゾール-2-イル、1, 3, 4-チアジアゾール-5-イル、1, 2, 4-トリアゾール-3-イル、1, 2, 4-トリアゾール-5-イル基等を挙げることができる。

また、これらヘテロ環は任意の位置に、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、メチル、エチル基等のC₁₋₆ アルキル基、メトキシ、エトキシ基等のC₁₋₆ アルコキシ、トリフルオロメチル基等のC₁₋₆ ハロアルキル基等の置換基R⁷ , R

• を有していてもよい。

より好ましい H e t として、以下に示すヘテロ環基を挙げることができる。



(上記、式中、R⁷ および R⁸ は、それぞれ独立して水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル基等の C₁₋₆ アルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ基等の C₁₋₆ アルコキシ基、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子又はトリフルオロメチル基等の C₁₋₆ ハロアルキル基を表す)。

また、R⁴ は、水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル等の C₁₋₆ アルキル基、トリフルオロメチル基等の C₁₋₆ ハロアルキル基、ヒドロキシメチル、1-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル基等のヒドロキシ C₁₋₆ アルキル基、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、イソプロポキシメチル、メトキシエチル、エトキシエチル、エトキシプロピル、メトキシプロピル、エトキシプロピル、ブトキシメチル、*t*-ブトキシメチル、*t*-ブトキシエチル基等の C₁₋₆ アルコキシ C₁₋₆ アルキル基を表す。

R⁵ は、水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル基等の C₁₋₆ アルキル基、ビニル、プロペニル、クロチル、アリル等の C₂₋₆ アルケニル基又はエチニル、プロパルギル基等の C₂₋₆ アルキニル基を表す。

R⁶ は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル等の C₁₋₆ アルキル基、

シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル基等のC₃₋₆

シクロアルキル基、又は、

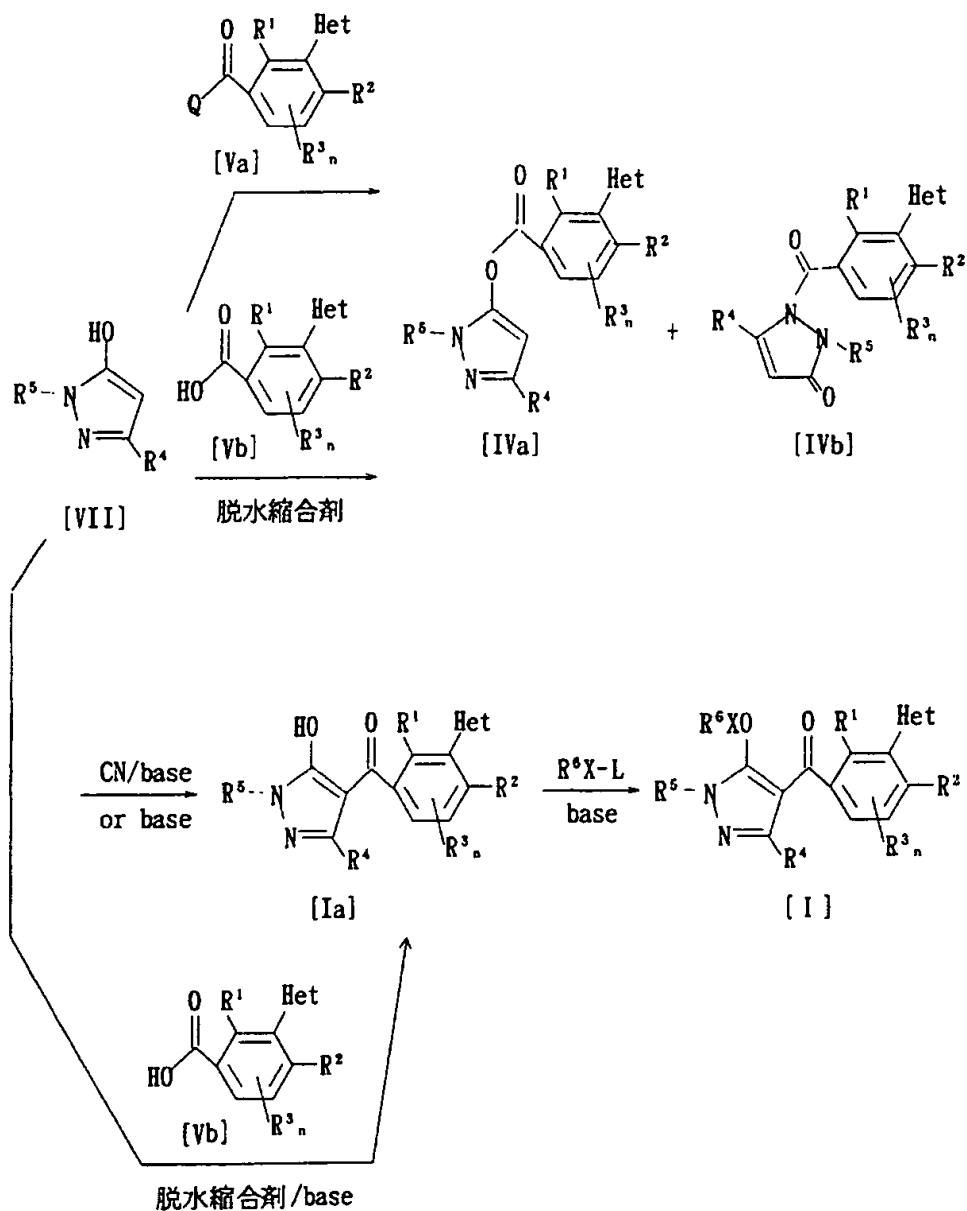
(メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル等のC₁₋₆アルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、*t*-ブトキシ等のC₁₋₆アルコキシ基、トリフルオロメチル、トリクロロメチル、フルオロメチル、クロロメチル、ジフルロロメチル、ジクロロメチル、トリフルオロエチル、ペンタフルロロエチル等のC₁₋₆ハロアルキル基、トリフルオロメトキシ基等のC₁₋₆ハロアルコキシ基、ニトロ基又はフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子によって置換されていてもよい) フェニル基を表す。

Xは、SO₂、(CH₂)_mCO (mは0、1、2又は3を表す。)、メチル、エチル等のアルキル基で置換されてもよいメチレン、エチレン、プロピレン基等のC₁₋₆アルキレン基又は単結合を表す。

XR⁸ のより好ましい例としては、CH₂ Ar、CH₂ COAr及びSO₂ Ar [ここで、Arは、ベンゼン環の任意の位置が(メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル等のC₁₋₆アルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、*t*-ブトキシ等のC₁₋₆アルコキシ基、トリフルオロメチル、トリクロロメチル、フルオロメチル、クロロメチル、ジフルロロメチル、ジクロロメチル、トリフルオロエチル、ペンタフルロロエチル等のC₁₋₆ハロアルキル基又はフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子によって置換されていてもよい) フェニル基を表す。] で表される基を挙げることができ、より好ましくは、置換基を有していてもよいCH₂ Ar基を挙げることができる。

(化合物の製造)

本発明化合物は、次の方法によって製造することができる。



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、X、nおよびHetは、前記と同じ意味を有す。Qは、ハロゲン原子、アルキルカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基又はベンゾイルオキシ基を表し、Lはハロゲン原子を表

す。)

化合物〔I Va〕および〔I Vb〕は、化合物〔V I I〕と化合物〔V a〕（Qは、前記と同じ意味を表す。）各々1モルずつあるいは一方を過剰に用い、1モルまたは過剰の塩基の存在下に反応させることによって得ることができる。

反応に用いられる塩基としては、KOH、NaOH等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン等のトリ（C₁₋₆アルキル）アミン、ピリジン等の有機塩基、磷酸ナトリウム等を例示することができる。

また、溶媒としては、水、塩化メチレン、クロロホルム、トルエン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド（DMF）、テトラヒドロフラン（THF）、ジメトキシエタン（DME）、アセトニトリル等が用いられる。

反応混合物は反応が完了するまで0℃～50℃で攪拌される。また、四級アンモニウム塩等の相間移動触媒を用いて、二相系で反応させることができる。

さらに、化合物〔I Va〕および〔I Vb〕は、化合物〔V I I〕と化合物〔V b〕とを、ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）等の脱水縮合剤の存在下に反応させることによっても得ることができる。DCC等との反応において用いられる溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルム、トルエン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、THF、ジメトキシエタン、アセトニトリル、t-アミルアルコール等を挙げることができる。反応-10℃～50℃で円滑に進行し、反応混合物は常法によって処理される。

化合物〔I Va〕および〔I Vb〕は、混合物として次の転位反応に使用することができる。転位反応は、シアノ化合物および穏和な塩基の存在下で行われる。すなわち、化合物〔I Va〕および〔I Vb〕の1モルを、1～4モルの塩基、好ましくは1～2モルの塩基および0.01モルから1.0モル、好ましくは0.05モルから0.2モルのシアノ化合物と反応させることにより、〔I a〕で表される化合物を得るものである。塩基は前記のものがいずれも用いられ得る。また、シアノ化合物としては、シアニ化カリウム、シアニ化ナトリウム、アセ

トンシアンヒドリン、シアン化水素、シアン化カリウムを保持したポリマー等を用いることができる。尚、反応系に少量のクラウンエーテル等の相間移動触媒を加えることにより、反応がより短い時間で完結する。反応温度は80℃より低い温度、好ましくは室温から40℃で行われる。用いられる溶媒は、1、2-ジクロロエタン、トルエン、アセトニトリル、塩化メチレン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、THF、ジメトキシエタン等である。

また、この転位反応は、不活性溶媒中、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、トリエチルアミン、ピリジン等の塩基の存在下に行うこともできる。用いられる塩基の量は、化合物〔IVa〕および〔IVb〕に対して0.5~2.0モルであり、溶媒としてはTHF、ジオキサン、*t*-アミルアルコール、*t*-ブチルアルコール等が用いられる。反応温度は、室温から用いる溶媒の沸点までが好ましい。

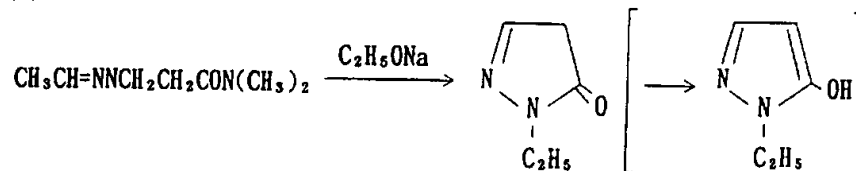
さらに、化合物〔IVa〕および〔IVb〕を単離することなしに、DCC等の脱水縮合剤と共に塩基を用いることによっても化合物〔Ia〕を得ることができる。用いられる塩基としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、トリエチルアミン、ピリジン等であり、塩基の量は、化合物〔VII〕に対して0.5~2.0モルである。また、溶媒としては、THF、ジオキサン、*t*-アミルアルコール、*t*-ブチルアルコール等であり、反応温度は、室温から用いる溶媒の沸点までが好ましい。

化合物〔I〕は、化合物〔Ia〕に、 R^6-X-L （ L はハロゲンを表す。）を塩基の存在下に反応させることによって製造することができる。この反応において用いられる塩基としては、KOH、NaOH等のアルカリ金属水酸化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン等のトリ（ C_{1-6} アルキル）アミン、ピリジン等の有機塩基、磷酸ナトリウム等を挙げることができる。溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルム、トルエン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、THF、ジメトキシエタン、アセトニトリル等が用いられる。反応は0℃から用いる溶媒の沸点までの温度で行われる。また、化合物〔I〕は、四級アンモニ

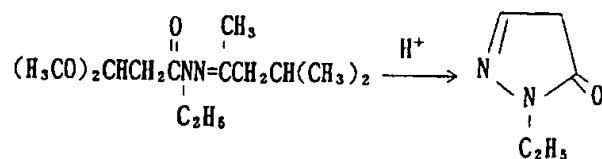
ウム塩等の相間移動触媒を用いて、水と上記溶媒中水に不溶の溶媒との二相系で反応させることによっても製造することができる。

一般式〔V I I〕で表される5-ヒドロキシピラゾール類は、例えば、特開昭62-234069号公報または特開平3-44375号公報に記載された以下に例示する方法に従って製造することができる。

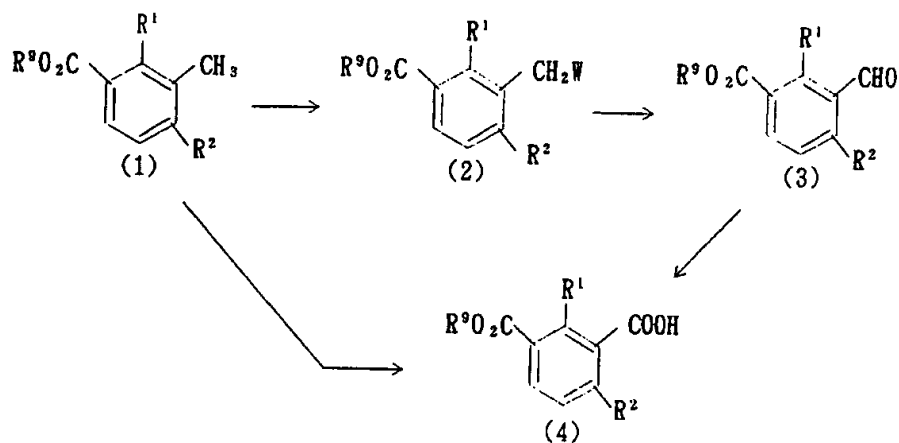
(a)



(b)



本発明化合物の製造の合成中間体であるアルデヒド体(3)、カルボン酸体(4)は、以下のようにして製造することができる。



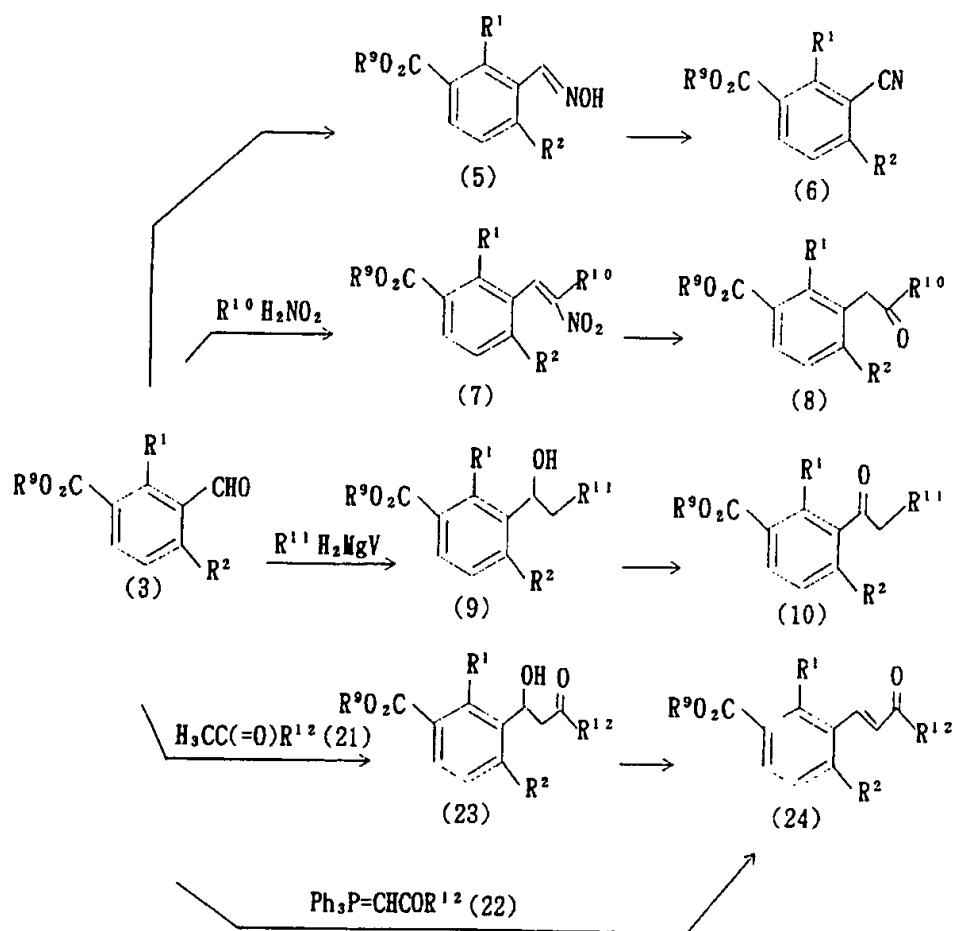
(式中、 R^1 、 R^2 は前記と同じ意味を表し、 R^0 は水素原子又は低級アルキル基を表し、Wはハロゲン原子を表す。)



トルエン誘導体(1)から公知の方法、例えば塩素、臭素などの単体のハロゲンあるいはN-ブロモコハク酸イミド(NBS)、N-クロロコハク酸イミド(NCS)等のハロゲン化剤を、光あるいはベンゾイルペルオキシド等のラジカル反応開始剤の存在下に反応させることによってベンジルハライド誘導体(2)を得たのち、例えば、J. Am. Chem. Soc., 71, 1767 (1949)に記載の方法によりアルデヒド体(3)を製造することができる。すなわち、2-ニトロプロパン等のニトロアルカン類のアルカリ金属塩とメタノール、エタノール等のアルコール溶媒中0℃から溶媒の沸点の間の温度で反応させることによってアルデヒド体(3)を製造することができる。

次に、カルボン酸体(4)は、トルエン誘導体(1)から過マンガン酸カリウム等の酸化反応によって、あるいはアルデヒド体(3)からJones試薬、クロム酸あるいは過マンガン酸カリウム等の酸化反応等の公知の方法で製造することができる。

さらに、これらのアルデヒド体(3)およびカルボン酸体(4)を用いることにより、次に示すような中間体を製造することができる。



(式中、 R^1 , R^2 , R^9 は、前記と同じ意味を表し、 R^{10} , R^{11} は水素原子又は低級アルキル基を表し、 V はハロゲン原子を表し、 R^{12} は低級アルキル基を表す。)

アルドオキシム体(5)は、アルデヒド(3)とヒドロキシルアミン塩酸塩あるいはヒドロキシルアミン硫酸塩とを、塩基の存在下に反応させることにより製造することができる。さらに、このアルドオキシム体(5)を、無水酢酸、五酸化リン、塩化チオニル等の脱水剤と反応させることにより、対応するシアノ体(6)を製造することができる。

次に、ケトン体（８）は、例えば、Organic Reactions, 15巻254頁記載のKnoevenagel縮合反応を応用して、ニトロオレフィン体（７）を製造し、このニトロオレフィン体（７）を活性化した鉄-水系あるいはリチウムアルミニウムハイドライド等により還元したのち、加水分解することにより得ることができる。

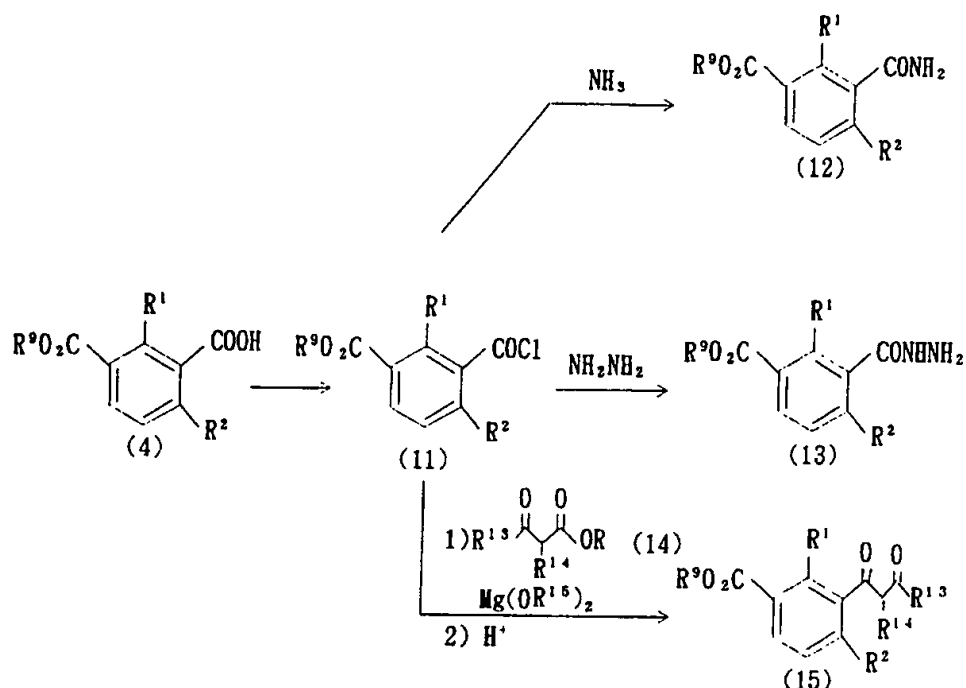
アシル体（１０）は、アルデヒド体（３）にGrignard試薬を反応させてアルコール体（９）を製造し、このアルコール体（９）を活性化された二酸化マンガ、クロム酸等の酸化剤により酸化を行うことにより製造することができる。

ビニルケトン体（２４）は、文献公知の方法に従い、アルデヒド体（３）とメチルケトン（２１）とを触媒の存在下、水中で0～50℃で1～50時間反応させることにより、アルドール体（２３）を得たのち、このものを適当な溶媒中、触媒の存在下脱水することにより製造することができる。アルドール体（２３）を製造する際に用いられる触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化バリウム等の金属水酸化物類、ピペリジン、ピリジン等の有機塩基類が挙げられる。

また、次の脱水反応において用いられる触媒としては、濃硫酸、p-トルエンスルホン酸等の酸類が挙げられる。また、脱水反応の溶媒としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等を用いることができる。

又、ビニルケトン体（２４）は、アルデヒド体（３）とホスホラン（２２）を適当な溶媒中で、室温から用いる溶媒の沸点の間の温度で10分から30時間反応させることによっても製造することができる。

アミド体(12)、ヒドラジッド体(13)およびβ-ジケトン体(15)は、それぞれ、次のようにして製造することができる。



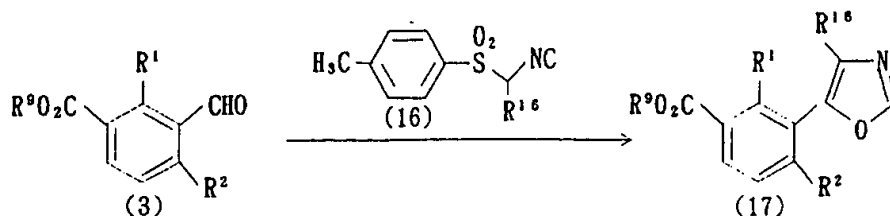
(式中、R¹、R²、R⁹は、前記と同じ意味を表し、R¹³、R¹⁴、R¹⁵はそれぞれ独立して低級アルキル基を表す。)

まず、カルボン酸体(4)をベンゼン、トルエン等の炭化水素類、メチレンクロリド、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等の不活性な溶媒中でホスゲン、チオニルクロリド、オキザリルクロリド等の塩素化剤と反応させることにより、中間体であるカルボニルクロリド体(11)を製造する。

次いで、アミド体(12)およびヒドラジッド体(13)は、カルボニルクロリド体(11)を用いて、アンモニアあるいはヒドラジンを作用させる公知の方法により製造することができる。

また、β-ジケトン体(15)は、β-ケトエステル体(14)にマグネシウムアルコールートを作用させて得られるマグネシウム塩と、カルボニルクロリド体(11)とを反応させることにより製造することができる。

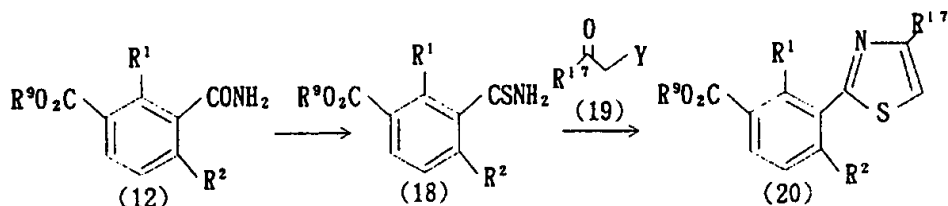
次に、ヘテロ環中間体の合成法について例示する。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^9 は前記と同じ意味を表し、 R^{16} は前記の R^7 または R^8 に対応する。)

一般式 (17) で表されるオキサゾール体は、例えば、アルデヒド体 (3) とイソニトリル体 (16) とを塩基の存在下、適当な溶媒中、室温から用いる溶媒の沸点の間の温度で 1~30 時間反応させることによって製造することができる。この反応に用いられる塩基としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等の金属アルコラート類、トリエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンダー7-セン (DBU) 等の有機塩基類等が挙げられる。

また、この反応に用いられる溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 等が挙げられる。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^9 は前記と同じ意味を表し、 R^{17} は、前記の R^7 または

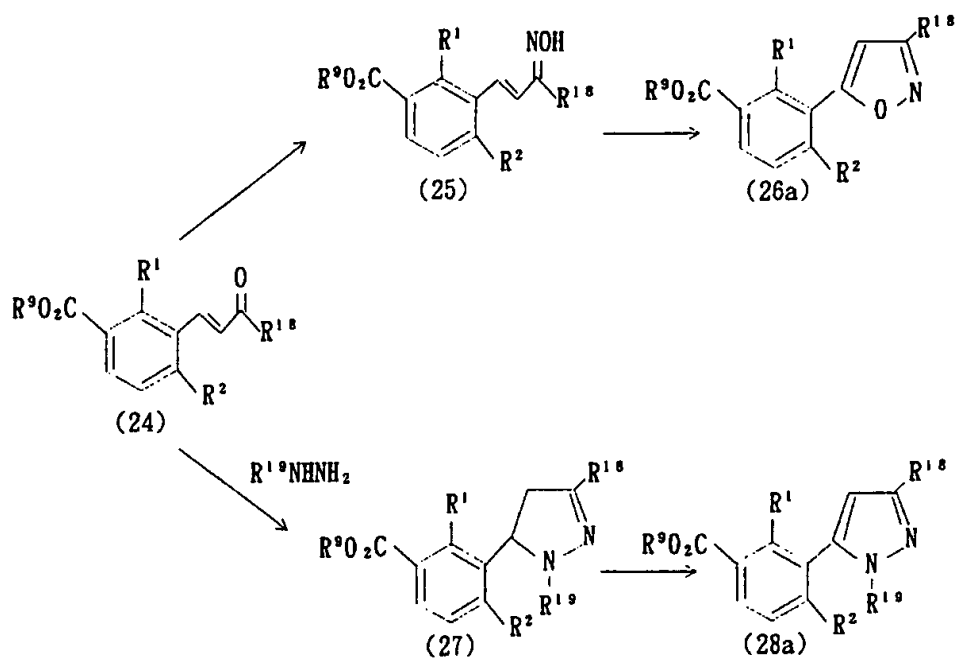
R⁸ に対応する。)

一般式(20)で表されるチアゾール体は、アミド体(12)からチオアミド体(18)を経由して製造することができる。チオアミド体(18)は、アミド体(12)と五硫化リンあるいはローソン試薬とを、溶媒中あるいは無溶媒で室温から用いる溶媒の沸点の間の温度で反応させることによって製造することができる。この反応において用いられる溶媒は、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、ジオキサン等のエーテル類等が挙げられる。

次いで得られたチオアミド体(18)と α -ハロケトン(19)とを適当な塩基の存在下、もしくは塩基を用いることなく適当な溶媒中、室温から用いる溶媒の沸点の間の温度で1~30時間反応させることによって、チアゾール体(20)を製造することができる。

この反応で用いられる塩基としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等の金属アルコラート類、トリエチルアミン、DBU等の有機塩基類等が挙げられる。

また、この反応に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、THF、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、DMF等が挙げられる。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^9 、 R^{18} は前記と同じ意味を表し、 R^{19} は水素原子又は C_{1-6} のアルキル基を表す。)

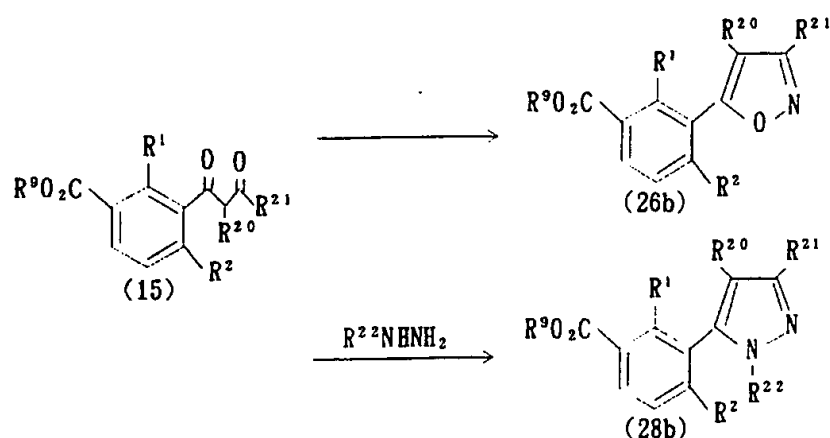
イソオキサゾール体(26a)は、ビニルケトン体(24)とヒドロキシルアミンとを適当な溶媒中、 0°C から用いる溶媒の沸点の間の温度で0.5～5時間反応させ、オキシム体(25)を得たのち、さらに閉環、酸化反応することによって製造することができる。この反応においてヒドロキシルアミンは、中和することなく硫酸塩あるいは塩酸塩の形で反応させることもできるが、適当な塩基を用いて中和した後反応させることもできる。中和に用いられる塩基としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、酢酸ナトリウム等のカルボン酸塩類、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等の金属アルコラート類、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基類が挙げられる。

また、用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、THF、ジオキサン等のエーテル類、アセ

トニトリル等のニトリル類、DMF、ピリジン、酢酸、水等およびこれらの溶媒の2種以上の混合溶媒が挙げられる。閉環・酸化反応には、ヨウ素-ヨウ化カリ
閉環・酸化反応には、ヨウ素-ヨウ化カリウム、N-ブロモサクシンイミド、
パラジウム触媒系等が用いられ、それぞれ、J. Amer. Chem. Soc., 94, (1972); J. Heterocycl. Chem., 14, 1289 (1977); Tetrahedron Lett. 1977, 5075に記載の方法に従って製造することができる。

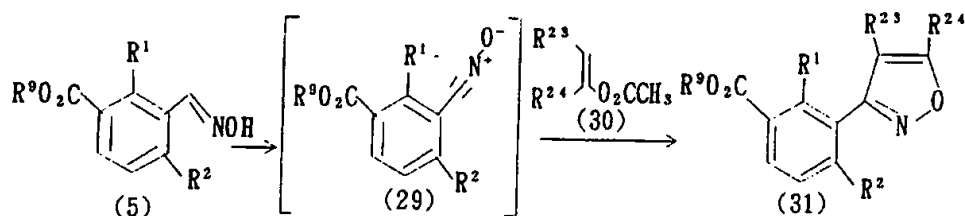
ピラゾール体(28a)はビニルケトン体(24)から二段階で製造することができる。すなわち、先ず、ビニルケトン体(24)と置換ヒドラジンを、適当な溶媒中、0℃から用いる溶媒の沸点の間の温度で0.5～5時間反応させてジヒドロピラゾール体(27)を得る。この反応に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、THF、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、DMF、ピリジン、酢酸、水等およびこれらの溶媒の2種以上の混合溶媒が挙げられる。

次いで、ジヒドロピラゾール体(27)と活性化された二酸化マンガ、ジシアノジクロロベンゾキノン(DDQ)、過酸化ニッケル、NBS等の酸化剤を適当な溶媒中、室温から用いる溶媒の沸点の間の温度で反応させることによってピラゾール体(28a)を製造することができる。この反応に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類等が挙げることができる。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^9 は前記と同じ意味を表し、 R^{20} は R^7 と同じ意味を表し、 R^{21} は R^8 と同じ意味を表し、 R^{22} は R^5 と同じ意味を表す。)

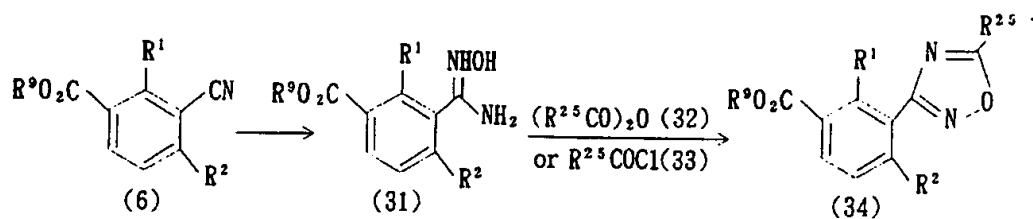
一般式(26b)で表されるイソオキサゾール体および一般式(28b)で表されるピラゾール体は、 β -ジケトン体(15)とそれぞれヒドロキシラミンおよび置換ヒドラジンとを反応させることによっても製造することができる。これらの反応は、適当な溶媒中、 0°C から用いる溶媒の沸点の間の温度で反応させることによって行われる。この反応において、硫酸、p-トルエンスルホン酸等の酸類を触媒として用いることもできる。また、溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、THF、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、DMF、ピリジン、酢酸、水等およびこれらの溶媒の2種以上の混合溶媒が挙げられる。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^9 は前記と同じ意味を表し、 R^{23} 、 R^{24} は、前記の R^7 または R^8 に対応する。)

一般式(31)で表されるイソオキサゾール体は、アルドオキシム体(5)と塩素、臭素、N-クロロサクシンイミド(NCS)、NBS等のハロゲン化剤とを、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、THF、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、DMF等の溶媒中、 $-10 \sim 50^\circ\text{C}$ で反応させた後、トリエチルアミン等の有機塩基類、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩等の塩基と反応させることによってニトリルオキシド体(29)とし、このものとビニルアセテート(30)とを室温から用いる溶媒の沸点までの温度で反応させることにより製造することができる。

また、上記ハロゲン化物をビニルアセテート(30)の存在下に、上記塩基を反応させてもイソオキサゾール体(31)を製造することができる。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^9 は前記と同じ意味を表し、 R^{25} は、前記の R^7 に対応する。)

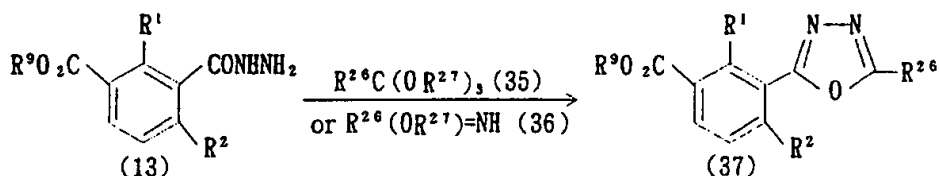
オキサジアゾール体(34)は、アミドオキシム体(31)を経由して製造することができる。アミドオキシム体(31)は、ニトリル体(6)とヒドロキシルアミンを適当な溶媒中で、室温から用いる溶媒の沸点の間の温度で反応させることによって製造される。ヒドロキシルアミンは、硫酸塩あるいは塩酸塩を適当な塩基、たとえば、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、酢酸ナトリウム等のカルボン酸塩類、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等の金属アルコラート類、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基類等で中和して使用される。

反応に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、THF、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、DMF、ピリジン、酢酸、水等およびこれらの溶媒の2種以上の混合溶媒が挙げられる。

次に、得られたアミドオキシム体(31)と酸無水物(32)あるいは酸塩化物(33)と適当な塩基の存在下、適当な溶媒中、 -15°C から用いる溶媒の沸点の間の温度で1~30時間反応させることによりオキサジアゾール体(34)を製造することができる。

この反応に用いられる塩基としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミン、ピリジン、DBU等の有機塩基類等が挙げられる。

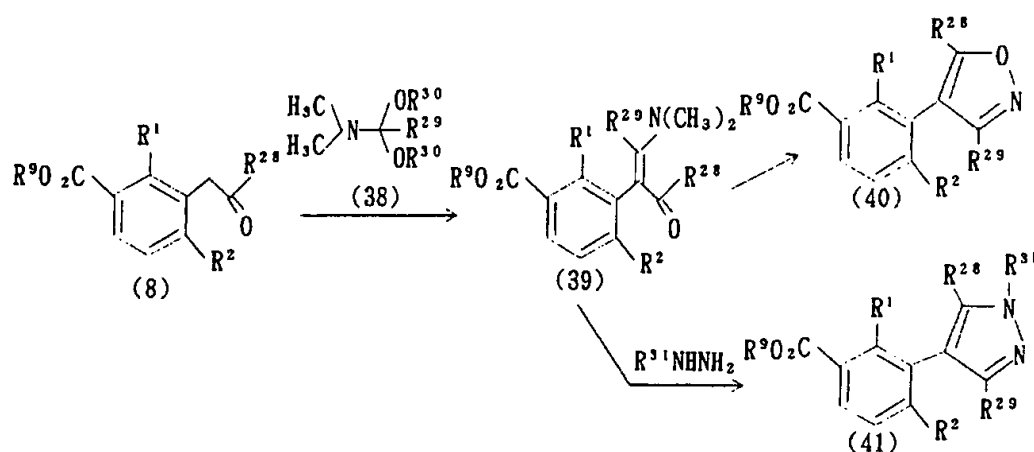
また、溶媒としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、THF、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、DMF、ピリジン等が挙げられる。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^9 は前記と同じ意味を表し、 R^{26} は、前記の R^7 に対応

し、 $R^{2'}$ は低級アルキル基を表す。)

オキサジアゾール体(37)は、ヒドラジド体(13)とオルソエステル(35)あるいはイミデート(36)とを、適当な溶媒中、 -15°C から用いる溶媒の沸点の間の温度で1~30時間反応させることにより製造することができる。この反応に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、THF、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、DMF、ピリジン等が挙げられる。

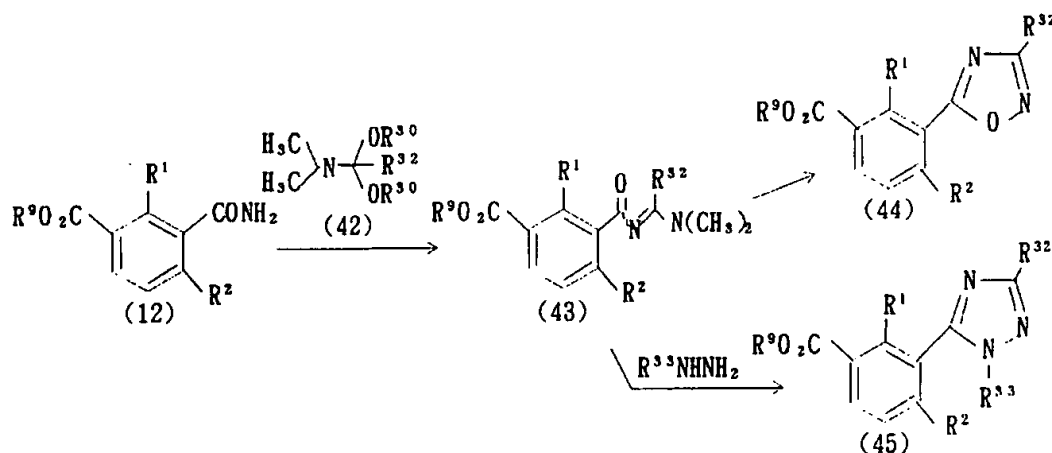


(式中、 R^1 , R^2 , R^0 は前記と同じ意味を表し、 R^{28} , R^{29} , R^{31} は、前記の R^1 または R^2 に対応する。また、 R^{30} は、低級アルキル基を表す。)

一般式(40)で表されるイソキサゾール体は、ケトン体(8)からジメチルアミノメチリデン体(39)を経て製造することができる。すなわち、ケトン体(8)とジメチルアミドアセタール体(38)を、無溶媒あるいは適当な溶媒中、室温から 200°C あるいは用いる溶媒の沸点までの温度で反応させることにより製造することができる。この反応に用いられる溶媒としては、トルエン、キシレン等の炭化水素類等が用いられる。

次いで、得られたジメチルアミノメチリデン体(39)とヒドロキシルアミンとを反応させることにより、イソオキサゾール体(40)がイソオキサゾール体(26b)の製造と同様にして製造することができる。

また、一般式(41)で表されるピラゾール体もジメチルアミノメチリデン体(39)と置換ヒドラジンとを反応させることにより、ピラゾール体(28b)と同様にして製造することができる。



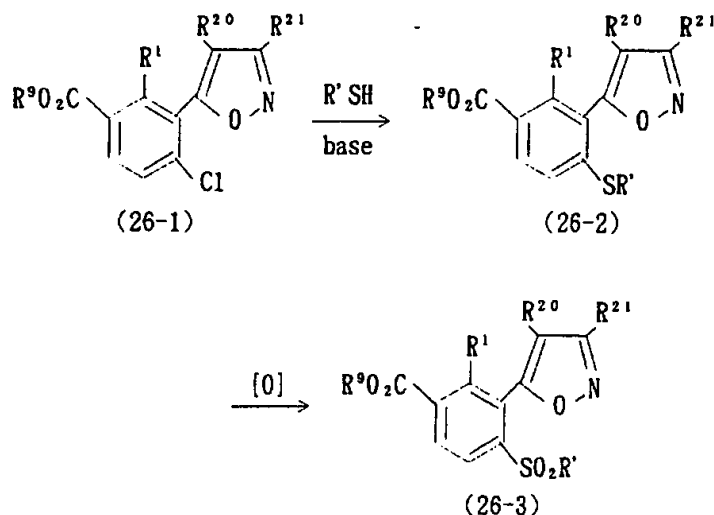
(式中、R¹、R²、R⁹、R³⁰は前記と同じ意味を表し、R³²は前記のR⁷に対応し、R³³は前記のR⁵に対応する。)

一般式(44)で表されるオキサジアゾール体は、アミド体(12)からアミジン体(43)を経て製造することができる。すなわち、アミド体(12)とジメチルアミドアセタール体(42)とを、無溶媒あるいは、適当な溶媒中、0～200℃あるいは用いる溶媒の沸点までの温度で反応させて、アミジン体(43)を製造する。この反応に用いられる溶媒としては、トルエン、キシレン等の炭化水素類等が用いられる。次いで、得られたアミジン体(43)とヒドロキシルアミンとから、イソオキサゾール体(26b)の製造と同様の方法で、オキサジアゾール体(44)を製造することができる。

また、一般式(45)で表されるトリアゾール体もアミジン体(43)と置換ヒドラジンとを反応させることにより、ピラゾール体(28b)と同様にして製造することができる。

さらに式(26-3)で表されるイソオキサゾール体は、式(26-1)で表される4-C1体に、塩基の存在下にR¹SHで表されるメルカプタンを作用させることによって、式(26-2)で表される4-SR¹体としたのち、酸化す

ることにより製造することができる。

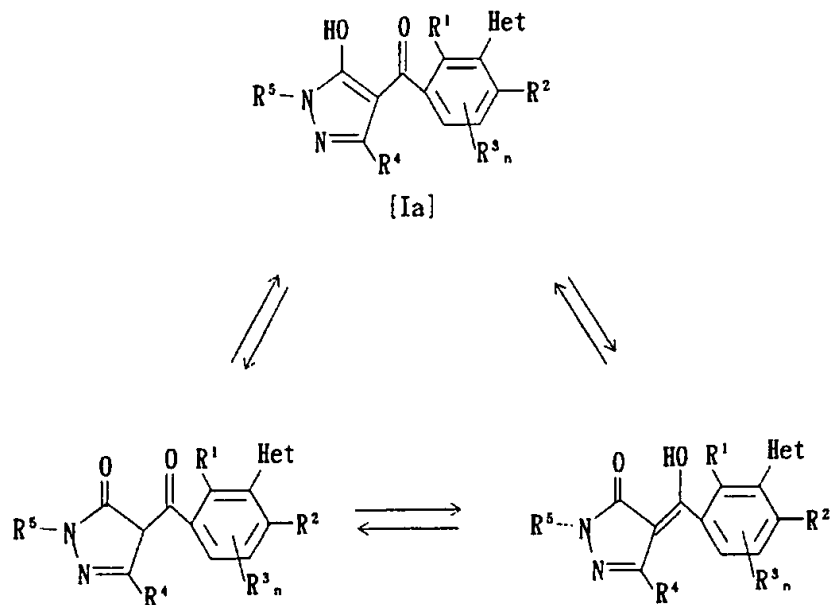


(式中、 R^1 、 R^9 、Het は前記と同じ意味を表し、 R' は C_{1-8} アルキル基を表す。)

この反応に用いられる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等の金属アルコキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩、水素化ナトリウムなどの水素化物、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジアザビスクロ[5、4、0]－ウンダー－7－セン (DBU)、ピリジンなどの有機塩基を例示することができる。また、反応に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノールなどのアルコール類、テトラヒドロフラン (THF)、1、2－ジメトキシエタン (DME) などのエーテル類、N、N－ジメチルホルムアミド (DMF)、(N、N－ジメチルアセタミド (DMA) 等のアミド類、DMSO、アセトニトリル、ベンゼン、トルエン、キシレン等を例示することができる。

次の酸化反応は、水、酢酸等の有機酸、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素等の不活性溶媒中、過酸化水素、過酢酸、過安息香酸、m－クロロ過安息香酸等の過酸、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム等の次亜塩素酸等の酸化剤を使用して行われる。反応は、室温から用いられる溶媒の沸点までの温度範囲で円滑に進行する。

本発明化合物〔I〕の原料である化合物〔Ia〕には、多数の互変異性体の形、例えば、下記に示すような形で存在し得る。



本発明化合物および各種中間体などは、反応終了後、通常の後処理を行うことにより得ることができる。

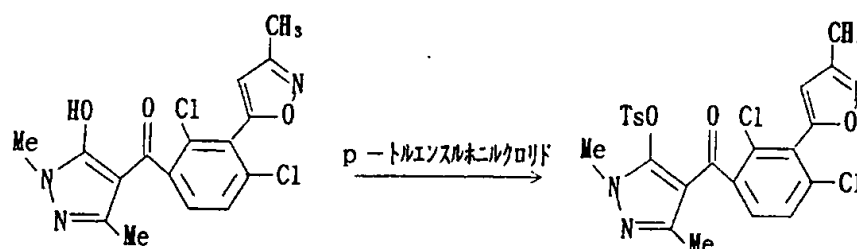
本発明化合物および各種中間体などの構造は、IR、NMRおよびMS等から決定した。

発明を実施するための最良の形態：

次に実施例、製造例、参考例を挙げて、本発明化合物を更に詳細に説明する。

実施例 1

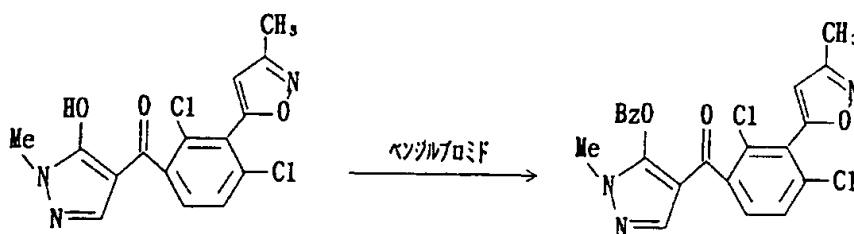
4-[2, 4-ジクロロ-3-(3-メチル-1, 2-イソキサゾール-5-イル)ベンゾイル]-1, 3-ジメチル-5-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ピラゾールの製造(化合物No. 1-16)



4-[2,4-ジクロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾイル]-1,3-ジメチル-5-ヒドロキシピラゾール1.5gを、塩化メチレン100mlに溶解し、炭酸カリウム0.75gの水50ml溶液を加え、次いでp-トルエンソルホニルクロリド1.5gを添加した。さらに0.15gのベンジルトリエチルアンモニウムクロリドを加えた後、室温で一晩攪拌した。反応液から有機層を分離し、飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、結晶として表記化合物1.4gを得た。mp. 160-161℃

実施例 2

5-ベンジルオキシ-4-[2,4-ジクロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾイル]-1-メチルピラゾールの製造
(No. 1-17)



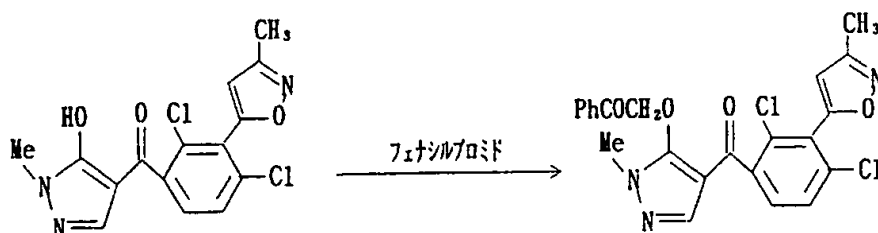
4-[2,4-ジクロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾイル]-5-ヒドロキシ-1-メチルピラゾール0.60gをD

MF 10 ml に溶解し、炭酸カリウム 0.30 g を加え、次いでベンジルブロミド 0.34 g を添加した。室温で一晩攪拌した後、反応液を氷水 100 ml に空け、クロロホルム 100 ml で抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、粉末として表記化合物 0.10 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ データは、第 10 表中、NMR-2

実施例 3

4-[2,4-ジクロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾイル]-1-メチル-5-フェナシルオキシピラゾールの製造
(No. 1-21)



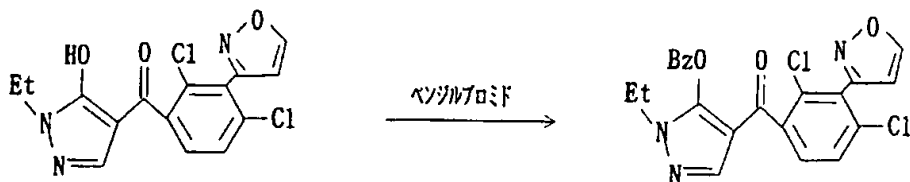
4-[2,4-ジクロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾイル]-5-ヒドロキシ-1-メチルピラゾール 0.20 g を DMF 3 ml に溶解し、炭酸カリウム 0.10 g を加え、次いでフェナシルブロミド 0.14 g を添加した。室温で 3 時間攪拌した後、反応液を氷水 60 ml に空け、クロロホルム 60 ml で抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、粉末として表記化合物 0.20 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ データは、第 10 表中、NMR-5

実施例 4

5-ベンジルオキシ-4-[2,4-ジクロロ-3-(1,2-イソオキサゾ

ール-3-イル) ベンゾイル] -1-エチルピラゾールの製造
(化合物No. IV-6)

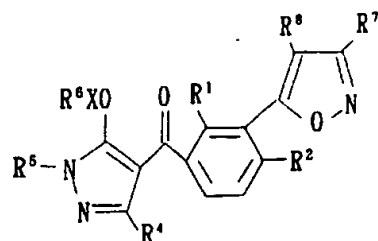


4-[2,4-ジクロロ-3-(1,2-イソオキサゾール-3-イル)ベンゾイル]-1-エチル-5-ヒドロキシピラゾール0.40gをDMF 5mlに溶解し、炭酸カリウム0.20gを加え、次いでベンジルブロミド0.23gを添加した。室温で4時間攪拌した後、反応液を氷水50mlに空け、エーテル70mlで抽出した。有機層を飽和重曹水、次いで飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去後、残留物をクロロホルムに溶解し、n-ヘキサンを加え、析出した結晶を濾取し、表記化合物0.36gを得た。

mp. 124-127°C

以上の様にして製造される本発明化合物の例を第1表～第9表にまとめた。また、第10表に各化合物の¹H-NMRスペクトルデータをまとめた。

第1表



No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値 [融点℃]
I - 1	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
I - 2	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
I - 3	Cl	Cl	H	i Pr	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
I - 4	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
I - 5	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	CH ₂	Ph	
I - 6	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂	Ph	
I - 7	Cl	Cl	H	i Pr	H	H	CH ₂	Ph	
I - 8	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	2-Me-Ph	
I - 9	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CO	Ph	
I - 10	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂ CO	Ph	
I - 11	Cl	Cl	H	i Pr	H	H	CH ₂ CO	Ph	
I - 12	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	3-Me-Ph	
I - 13	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	[154-159]
I - 14	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	powder (NMR-1)
I - 15	Cl	Cl	H	i Pr	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
I - 16	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	[160-161]
I - 17	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	[111-112.5] powder (NMR-2)
I - 18	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂	Ph	[78.5-80] powder (NMR-3)

第1表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値 [融点℃]
I-19	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
I-20	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	[125-127] powder (NMR-4)
I-21	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	powder (NMR-5)
I-22	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
I-23	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
I-24	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
I-25	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
I-26	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
I-27	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
I-28	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
I-29	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
I-30	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
I-31	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
I-32	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
I-33	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
I-34	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
I-35	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
I-36	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
I-37	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
I-38	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
I-39	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	

第1表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁹	物性値 [°C]
I-40	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
I-41	F	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
I-42	F	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
I-43	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
I-44	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
I-45	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
I-46	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
I-47	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
I-48	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
I-49	Cl	Cl	H	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂	Ph	NMR-6
I-50	Cl	Cl	H	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
I-51	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
I-52	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
I-53	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
I-54	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
I-55	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
I-56	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
I-57	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
I-58	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
I-59	F	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₂	Ph	
I-60	F	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂	Ph	
I-61	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	H	CH ₂	Ph	
I-62	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	

第1表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値 [°C]
I-63	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CO	Ph	
I-64	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂ CO	Ph	
I-65	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	H	CH ₂ CO	Ph	
I-66	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
I-67	F	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
I-68	F	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
I-69	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
I-70	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
I-71	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	[152-154]
I-72	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂	Ph	[133-135]
I-73	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
I-74	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	[190-193]
I-75	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
I-76	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
I-77	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
I-78	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
I-79	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
I-80	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
I-81	CF ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
I-82	CF ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
I-83	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
I-84	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
I-85	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	

第1表(続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値
I-86	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
I-87	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
I-88	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
I-89	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
I-90	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
I-91	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
I-92	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
I-93	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
I-94	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
I-95	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
I-96	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
I-97	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
I-98	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
I-99	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
I-100	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
I-101	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
I-102	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
I-103	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
I-104	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
I-105	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
I-106	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
I-107	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
I-108	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
I-109	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	

第1表(続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値 °C
I-110	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
I-111	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
I-112	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
I-113	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
I-114	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	H	H	CH ₂ CO	Ph	
I-115	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	[113-116]
I-116	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂	4-CF ₃ -Ph	NMR-6
I-117	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	4-NO ₂ -Ph	NMR-7
I-118	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂	2,6-Cl ₂ -Ph	NMR-8
I-119	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH(CH ₃)	Ph	NMR-9
I-120	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	[186-188]
I-121	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂	Ph	NMR-10
I-122	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	bond	Ph	NMR-11
I-123	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	bond	C ₂ H ₅	NMR-12
I-124	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	bond	CH ₃	[142-143]
I-125	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-CH ₃ -Ph	[155-157]
I-126	Cl	OCH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	[102-103]
I-127	H	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	i-Pr	H	CH ₂	Ph	NMR-13
I-128	Cl	SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	[178-182]
I-129	OCH ₃	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	NMR-14
I-130	Cl	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂	Ph	[109-110]
I-131	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	4-OCH ₃ -Ph	NMR-15
I-132	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	4-CF ₃ -Ph	[125-126]

第1表 (続き)

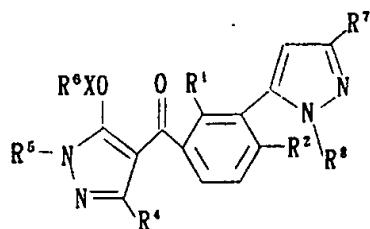
No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ^d	物性値 °C
I - 133	CH ₃	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	[79-81]
I - 134	Cl	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	NMR-16
I - 135	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CO	C ₂ H ₅	[122-123]
I - 136	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	bond	CH ₃	[85-87]
I - 137	OCH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂	Ph	NMR-17
I - 138	OCH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	NMR-18
I - 139	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	3-Cl-Ph	[95-97]
I - 140	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	3-Cl-Ph	[195-196]
I - 141	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	4-Cl-Ph	[134-135]
I - 142	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	4-Cl-Ph	[200-201]
I - 143	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	3-CH ₃ -Ph	NMR-20
I - 144	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	3-CH ₃ -Ph	NMR-21
I - 145	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	4-CH ₃ -Ph	NMR-22
I - 146	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	4-CH ₃ -Ph	[179-181]
I - 147	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	c-Hex *	NMR-23
I - 148	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	c-Hex *	NMR-24
I - 149	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	bond	i'-Pr	NMR-25
I - 150	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	bond	i'-Pr	[170-175]
I - 151	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CO	4-Cl-Ph	[148-149]
I - 152	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CO	4-Cl-Ph	NMR-26
I - 153	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
I - 154	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	[211-212]
I - 155	Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
I - 156	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₂	Ph	

* : c-Hex はシクロヘキシル基を表す。

第1表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値 °C
I-157	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂	Ph	
I-158	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂	Ph	
I-159	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂	Ph	
I-160	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂	Ph	
I-161	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂	Ph	
I-162	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂	Ph	
I-163	CH ₃	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂	Ph	
I-164	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂	Ph	
I-165	CH ₃	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂	Ph	
I-166	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂	Ph	
I-167	CH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂	Ph	
I-168	CH ₃	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂	Ph	
I-169	CH ₃	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CO	Ph	
I-170	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CO	Ph	
I-171	CH ₃	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CO	Ph	
I-172	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CO	Ph	
I-173	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₂) ₃	Ph	
I-174	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₂) ₃	Ph	
I-175	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₂) ₅	Ph	
I-176	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₂) ₅	Ph	
I-177	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₂) ₅ CO	Ph	

第 2 表



No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値
II-1	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
II-2	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
II-3	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
II-4	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
II-5	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
II-6	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
II-7	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
II-8	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
II-9	Cl	Cl	H	^t Bu	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
II-10	Cl	Cl	H	^t Bu	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
II-11	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
II-12	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
II-13	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
II-14	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
II-15	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
II-16	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	powder (NMR-27)

第2表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値
II-17	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
II-18	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
II-19	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
II-20	Cl	Cl	H	^t Bu	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
II-21	Cl	Cl	H	^t Bu	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
II-22	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
II-23	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-24	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-25	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-26	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-27	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-28	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-29	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-30	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-31	Cl	Cl	H	^t Bu	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-32	Cl	Cl	H	^t Bu	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-33	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-34	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	SO ₂	4-Me-Ph	
II-35	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	SO ₂	4-Me-Ph	
II-36	Cl	Cl	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₂	Ph	
II-37	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	CH ₂	Ph	
II-38	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ CO	Ph	
II-39	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ CO	Ph	

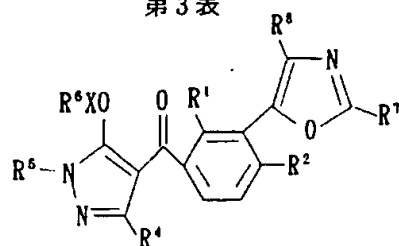
第2表(続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値(°C)
II-40	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
II-41	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
II-42	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
II-43	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
II-44	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
II-45	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	SO ₂	3-Me-Ph	
II-46	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
II-47	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	3-Me-Ph	
II-48	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
II-49	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	CH ₃	CH ₃	SO ₂	3-Me-Ph	
II-50	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
II-51	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
II-52	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
II-53	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
II-54	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
II-55	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	[111-113]
II-56	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
II-57	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
II-58	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
II-59	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
II-60	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
II-61	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	

第2表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値
II-62	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-63	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-64	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Pr	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-65	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-66	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-67	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-68	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-69	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-70	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-71	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-72	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
II-73	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	SO ₂	4-Me-Ph	
II-74	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	SO ₂	4-Me-Ph	
II-75	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₂	Ph	
II-76	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	CH ₂	Ph	
II-77	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ CO	Ph	
II-78	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ CO	Ph	
II-79	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	H	C ₂ H ₅	CH ₂ CO	Ph	
II-80	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ CO	Ph	
II-81	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ CO	Ph	

第3表



No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	X	R ⁷	物性値
III-1	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
III-2	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
III-3	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
III-4	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
III-5	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	CH ₂	Ph	
III-6	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂	Ph	NMR-28
III-7	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	H	CH ₂	Ph	
III-8	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
III-9	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CO	Ph	
III-10	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂ CO	Ph	
III-11	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	H	CH ₂ CO	Ph	
III-12	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
III-13	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
III-14	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
III-15	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
III-16	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	

第3表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁹	R ¹⁰	X	R ⁶	物性値
III-17	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
III-18	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
III-19	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
III-20	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
III-21	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
III-22	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
III-19	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
III-20	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
III-21	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
III-22	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
III-23	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
III-24	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
III-25	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
III-26	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
III-27	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
III-28	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
III-29	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
III-30	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
III-31	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
III-32	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	

第3表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁹	R ¹⁰	X	R ⁶	物性値
III-33	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
III-34	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
III-35	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
III-36	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
III-37	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
III-38	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
III-39	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
III-40	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
III-41	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
III-42	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
III-43	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
III-44	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
III-45	Cl	Cl	H	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
III-46	Cl	Cl	H	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
III-47	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
III-48	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
III-49	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
III-50	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	

第3表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁹	R ¹⁰	X	R ⁶	物性値
III-51	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
III-52	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
III-53	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
III-54	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
III-55	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₂	Ph	
III-56	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂	Ph	
III-57	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	H	CH ₂	Ph	
III-58	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
III-59	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CO	Ph	
III-60	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂ CO	Ph	
III-61	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	H	CH ₂ CO	Ph	
III-62	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
III-63	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
III-64	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
III-65	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
III-66	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
III-67	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
III-68	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
III-69	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
III-70	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	

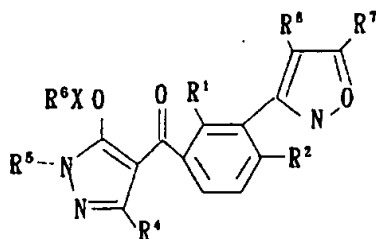
第3表(続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁹	R ¹⁰	X	R ⁶	物性値
III-71	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
III-72	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
III-73	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
III-74	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
III-75	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
III-76	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
III-77	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
III-78	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
III-79	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
III-80	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
III-81	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
III-82	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
III-83	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
III-84	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
III-85	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
III-86	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
III-87	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
III-88	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
III-89	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
III-90	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
III-91	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
III-92	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	

第3表(続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁰	R ¹⁰	X	R ⁶	物性値
III-93	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
III-94	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
III-95	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
III-96	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
III-97	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
III-98	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
III-99	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
III-100	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
III-101	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
III-102	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
III-103	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
III-104	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
III-105	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
III-106	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
III-107	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
III-108	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
III-109	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
III-110	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	H	H	CH ₂ CO	Ph	

第4表



No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁰	物性値 [°C]
IV- 1	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 2	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 3	Cl	Cl	H	¹ Pr	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 4	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 5	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	CH ₂	Ph	
IV- 6	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂	Ph	[124-127]
IV- 7	Cl	Cl	H	¹ Pr	H	H	CH ₂	Ph	
IV- 8	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
IV- 9	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CO	Ph	[149-151]
IV- 10	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂ CO	Ph	
IV- 11	Cl	Cl	H	¹ Pr	H	H	CH ₂ CO	Ph	
IV- 12	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
IV- 13	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 14	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 15	Cl	Cl	H	¹ Pr	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 16	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	

第4表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値 [°C]
IV- 17	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	[121-123]
IV- 18	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
IV- 19	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
IV- 20	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
IV- 21	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
IV- 22	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
IV- 19	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
IV- 20	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
IV- 21	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 22	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 23	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 24	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 25	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
IV- 26	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
IV- 27	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
IV- 28	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
IV- 29	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IV- 30	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IV- 31	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IV- 32	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	

第4表(続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値 [°C]
IV- 33	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 34	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 35	Cl	Cl	H	^t Pr	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 36	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 37	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
IV- 38	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
IV- 39	Cl	Cl	H	^t Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
IV- 40	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
IV- 41	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IV- 42	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IV- 43	Cl	Cl	H	^t Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IV- 44	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IV- 45	Cl	Cl	H	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
IV- 46	Cl	Cl	H	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
IV- 47	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 48	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 49	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
IV- 50	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	

第4表(続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値
IV- 51	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 52	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 53	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 54	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 55	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₂	Ph	
IV- 56	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂	Ph	
IV- 57	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	H	CH ₂	Ph	
IV- 58	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
IV- 59	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CO	Ph	
IV- 60	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂ CO	Ph	
IV- 61	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	H	CH ₂ CO	Ph	
IV- 62	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
IV- 63	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 64	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 65	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 66	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 67	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	[159-160]
IV- 68	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
IV- 69	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
IV- 70	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	

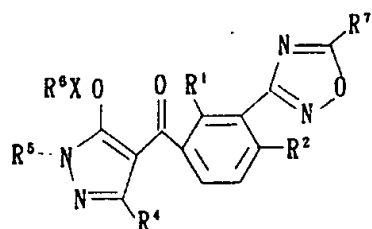
第4表(続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁹	物性値
IV- 71	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
IV- 72	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
IV- 73	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
IV- 74	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
IV- 75	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 76	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 77	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
IV- 78	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
IV- 79	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 80	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 81	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 82	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 83	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
IV- 84	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
IV- 85	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
IV- 86	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
IV- 87	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IV- 88	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IV- 89	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IV- 90	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IV- 91	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 92	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	

第4表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値
IV- 93	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 94	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 95	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
IV- 96	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
IV- 97	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
IV- 98	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
IV- 99	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IV- 100	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IV- 101	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IV- 102	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IV- 103	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
IV- 104	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
IV- 105	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 106	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IV- 107	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
IV- 108	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IV- 109	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
IV- 110	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	H	H	CH ₂ CO	Ph	

第5表



No.	R^1	R^2	R^4	R^5	R^7	X	R^6	物性値
V-1	Cl	Cl	H	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
V-2	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	SO ₂	4-Me-Ph	
V-3	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	SO ₂	4-Me-Ph	
V-4	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
V-5	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
V-6	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
V-7	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
V-8	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
V-9	Cl	Cl	H	ⁱ Bu	H	SO ₂	4-Me-Ph	
V-10	Cl	Cl	H	ⁱ Bu	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
V-11	Cl	Cl	CH ₃	ⁱ Bu	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
V-12	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
V-13	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₂	Ph	
V-14	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	CH ₂	Ph	
V-15	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
V-16	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	

第5表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	X	R ⁶	物性値
V-17	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂	Ph	
V-18	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₂	Ph	
V-19	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
V-20	Cl	Cl	H	^t Bu	H	CH ₂	Ph	
V-21	Cl	Cl	H	ⁱ Bu	CH ₃	CH ₂	Ph	
V-22	Cl	Cl	CH ₃	ⁱ Bu	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
V-23	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
V-24	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₂ CO	Ph	
V-25	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	CH ₂ CO	Ph	
V-26	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
V-27	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
V-28	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
V-29	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
V-30	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
V-31	Cl	Cl	H	^t Bu	H	CH ₂ CO	Ph	
V-32	Cl	Cl	H	ⁱ Bu	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
V-33	Cl	Cl	CH ₃	ⁱ Bu	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
V-34	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
V-35	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
V-36	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
V-37	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₂	Ph	
V-38	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
V-39	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	

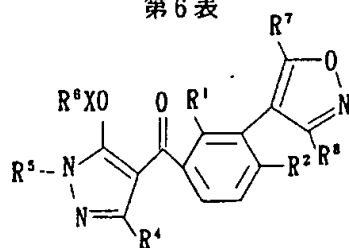
第5表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	X	R ⁸	物性値
V-40	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
V-41	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	SO ₂	4-Me-Ph	
V-42	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	SO ₂	4-Me-Ph	
V-43	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
V-44	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
V-45	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
V-46	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
V-47	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
V-48	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	H	SO ₂	4-Me-Ph	
V-49	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
V-50	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
V-51	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
V-52	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₂	Ph	
V-53	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	CH ₂	Ph	
V-54	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
V-55	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
V-56	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂	Ph	
V-57	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₂	Ph	
V-58	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
V-59	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	H	CH ₂	Ph	
V-60	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	CH ₂	Ph	
V-61	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	CH ₃	CH ₂	Ph	

第5表(続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	X	R ⁶	物性値
V-62	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
V-63	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₂ CO	Ph	
V-64	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	CH ₂ CO	Ph	
V-65	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
V-66	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
V-67	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
V-68	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
V-69	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
V-70	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	H	CH ₂ CO	Ph	
V-71	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
V-72	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
V-73	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
V-74	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
V-75	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
V-76	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₂	Ph	
V-77	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
V-78	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
V-79	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	H	CH ₂ CO	Ph	
V-80	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
V-81	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	

第6表



No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値
VI-1	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-2	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-3	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-4	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-5	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	CH ₂	Ph	
VI-6	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂	Ph	
VI-7	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	H	CH ₂	Ph	
VI-8	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VI-9	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CO	Ph	
VI-10	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂ CO	Ph	
VI-11	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	H	CH ₂ CO	Ph	
VI-12	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VI-13	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-14	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-15	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-16	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	

第6表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値
VI-17	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VI-18	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VI-19	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VI-20	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VI-21	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VI-22	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VI-19	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VI-20	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VI-21	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-22	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-23	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-24	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-25	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
VI-26	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
VI-27	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
VI-28	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VI-29	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VI-30	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VI-31	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VI-32	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	

第6表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値
VI-33	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-34	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-35	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-36	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-37	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VI-38	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VI-39	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VI-40	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VI-41	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VI-42	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VI-43	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VI-44	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VI-45	Cl	Cl	H	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VI-46	Cl	Cl	H	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VI-47	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-48	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-49	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VI-50	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	

第6表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値
VI-51	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-52	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-53	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-54	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-55	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₂	Ph	
VI-56	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂	Ph	
VI-57	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	H	CH ₂	Ph	
VI-58	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VI-59	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CO	Ph	
VI-60	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂ CO	Ph	
VI-61	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	H	CH ₂ CO	Ph	
VI-62	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VI-63	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-64	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-65	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-66	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-67	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VI-68	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VI-69	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VI-70	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	

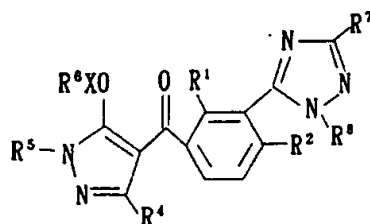
第6表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値
VI-71	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VI-72	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VI-73	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VI-74	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VI-75	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-76	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-77	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VI-78	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VI-79	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-80	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-81	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-82	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-83	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
VI-84	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
VI-85	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
VI-86	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VI-87	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VI-88	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VI-89	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VI-90	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VI-91	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-92	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	

第6表(続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値
VI-93	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-94	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-95	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VI-96	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VI-97	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VI-98	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VI-99	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VI-100	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VI-101	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VI-102	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VI-103	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VI-104	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
VI-105	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-106	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VI-107	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VI-108	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VI-109	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VI-110	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	H	H	CH ₂ CO	Ph	

第7表



No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値
VII- 1	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VII- 2	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VII- 3	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VII- 4	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VII- 5	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	CH ₂	Ph	
VII- 6	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂	Ph	
VII- 7	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	H	CH ₂	Ph	
VII- 8	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VII- 9	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CO	Ph	
VII-10	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂ CO	Ph	
VII-11	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	H	CH ₂ CO	Ph	
VII-12	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VII-13	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-14	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-15	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-16	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	

第7表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値
VII-17	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VII-18	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VII-19	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VII-20	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VII-21	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VII-22	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VII-19	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VII-20	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VII-21	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-22	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-23	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-24	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-25	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
VII-26	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
VII-27	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
VII-28	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VII-29	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VII-30	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VII-31	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VII-32	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	

第7表(続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値
VII-33	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-34	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-35	Cl	Cl	H	^t Pr	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-36	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-37	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VII-38	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VII-39	Cl	Cl	H	^t Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VII-40	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VII-41	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VII-42	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VII-43	Cl	Cl	H	^t Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VII-44	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VII-45	Cl	Cl	H	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VII-46	Cl	Cl	H	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VII-47	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-48	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-49	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VII-50	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	

第7表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値
VII-51	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-52	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-53	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-54	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-55	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₂	Ph	
VII-56	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂	Ph	
VII-57	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	H	CH ₂	Ph	
VII-58	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VII-59	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CO	Ph	
VII-60	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂ CO	Ph	
VII-61	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	H	CH ₂ CO	Ph	
VII-62	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VII-63	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-64	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-65	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-66	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-67	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VII-68	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VII-69	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VII-70	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	

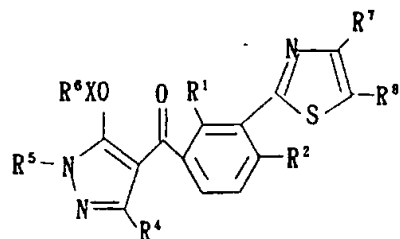
第7表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値
VII-71	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VII-72	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VII-73	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VII-74	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VII-75	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-76	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-77	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VII-78	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VII-79	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-80	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-81	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-82	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-83	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
VII-84	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
VII-85	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
VII-86	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VII-87	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VII-88	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VII-89	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VII-90	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VII-91	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-92	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	

第7表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値
VII-93	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-94	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-95	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VII-96	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VII-97	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VII-98	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VII-99	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VII-100	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VII-101	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VII-102	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VII-103	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VII-104	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	H	CH ₃	CH ₂	Ph	
VII-105	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-106	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	H	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VII-107	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VII-108	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VII-109	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VII-110	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	H	H	CH ₂ CO	Ph	

第8表

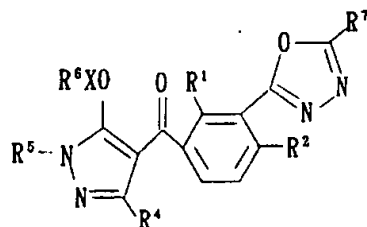


No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値
VIII-1	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VIII-2	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VIII-3	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VIII-4	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VIII-5	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	CH ₂	Ph	
VIII-6	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂	Ph	
VIII-7	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	H	CH ₂	Ph	
VIII-8	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
VIII-9	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CO	Ph	
VIII-10	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂ CO	Ph	
VIII-11	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	H	CH ₂ CO	Ph	
VIII-12	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VIII-13	Cl	Cl	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₂ CO	Ph	
VIII-14	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₂ CO	Ph	
VIII-15	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	C ₂ H ₅	H	CH ₂	Ph	
VIII-16	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₂	Ph	

第8表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	X	R ⁶	物性値
VIII-51	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VIII-52	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VIII-53	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VIII-54	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VIII-55	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₂	Ph	
VIII-56	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂	Ph	
VIII-57	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	H	CH ₂	Ph	
VIII-58	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VIII-59	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₂ CO	Ph	
VIII-60	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	CH ₂ CO	Ph	
VIII-61	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	H	CH ₂ CO	Ph	
VIII-62	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VIII-63	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VIII-64	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
VIII-65	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
VIII-66	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
VIII-67	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VIII-68	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
VIII-69	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
VIII-70	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	

第9表



No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	X	R ⁶	物性値
IX-1	Cl	Cl	H	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IX-2	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IX-3	Cl	Cl	H	^t Pr	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IX-4	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IX-5	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
IX-6	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂	Ph	
IX-7	Cl	Cl	H	^t Pr	CH ₃	CH ₂	Ph	
IX-8	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
IX-9	Cl	Cl	H	^t Bu	H	CH ₂ CO	Ph	
IX-10	Cl	Cl	H	^t Bu	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IX-11	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IX-12	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
IX-13	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₂ CO	Ph	
IX-14	Cl	Cl	H	^t Pr	H	CH ₂ CO	Ph	
IX-15	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
IX-16	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	

第9表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	X	R ⁶	物性値
IX-17	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IX-18	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IX-19	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IX-20	Cl	Cl	H	^t Bu	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IX-21	Cl	Cl	H	^t Bu	CH ₃	CH ₂	Ph	
IX-22	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	CH ₂	Ph	
IX-23	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
IX-24	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₂	Ph	
IX-25	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	H	CH ₂ CO	Ph	
IX-26	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
IX-27	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IX-28	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IX-29	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IX-30	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IX-31	Cl	Cl	H	^t Bu	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IX-32	Cl	Cl	H	^t Bu	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IX-33	Cl	Cl	CH ₃	^t Bu	CH ₃	CH ₂	Ph	
IX-34	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
IX-35	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IX-36	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
IX-37	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₂ CO	Ph	
IX-38	Cl	Cl	H	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ CO	Ph	
IX-39	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂ CO	Ph	

第9表(続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	X	R ⁶	物性値
IX-40	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IX-41	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IX-42	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IX-43	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IX-44	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
IX-45	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂	Ph	
IX-46	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₂	Ph	
IX-47	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
IX-48	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	H	CH ₂ CO	Ph	
IX-49	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IX-50	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	CH ₃	CH ₂ CO	Ph	
IX-51	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CO	Ph	
IX-52	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₂ CO	Ph	
IX-53	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	H	CH ₂ CO	Ph	
IX-54	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂	Ph	
IX-55	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂	Ph	
IX-56	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂	Ph	
IX-57	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₂	Ph	
IX-58	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IX-59	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	H	SO ₂	4-Me-Ph	
IX-60	Cl	SO ₂ CH ₃	H	^t Bu	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	
IX-61	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	^t Bu	CH ₃	SO ₂	4-Me-Ph	

第 10 表

NMR-No. (化合物No.)	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ ppm)
NMR-1 (1-14)	1.48(3H, t), 2.41(3H, s), 2.56(3H, s), 4.15(2H, q), 6.28(1H, s), 7.34(1H, d), 7.38(2H, d), 7.44(1H, d), 7.63(1H, s), 7.83(2H, d)
NMR-2 (1-17)	2.42(3H, s), 3.53(3H, s), 5.57(2H, s), 6.34(1H, s), 7.34(1H, s), 7.31-7.45(6H, m), 7.51(1H, d)
NMR-3 (1-18)	1.23(3H, t), 2.43(3H, s), 3.90(2H, q), 5.58(2H, s), 6.34(1H, s), 7.23-7.58(8H, m)
NMR-4 (1-20)	2.11(3H, s), 2.39(3H, s), 3.41(3H, s), 5.02(2H, s), 6.23(1H, s), 7.11-7.51(7H, m)
NMR-5 (1-21)	2.39(3H, s), 3.90(3H, s), 6.14(2H, s), 6.29(1H, s), 7.26(1H, s), 7.32-7.65(6H, m), 7.88(1H, m)
NMR-6 (1-49)	1.55(9H, s), 2.41(3H, s), 5.53(2H, s), 6.31(1H, s), 7.28(1H, s), 7.35-7.55(7H, m)
NMR-7 (1-116)	1.32(3H, t), 2.45(3H, s), 3.09(3H, s), 3.99(2H, dd), 5.70(2H, s), 6.50(1H, s), 7.31(1H, s), 7.57(2H, d), 7.67(4H, m), 8.26(2H, d)
NMR-8 (1-117)	2.06(3H, s), 2.42(3H, s), 3.01(3H, s), 5.25(2H, s), 6.28(1H, s), 7.32-7.51(4H, m), 8.25(2H, d)
NMR-9 (1-118)	1.24(3H, t), 2.43(3H, s), 3.90(2H, dd), 5.90(2H, s), 6.34(1H, s), 7.30(2H, d), 7.37-7.40(3H, m), 7.47(2H, d), 7.52(2H, d)
NMR-10 (1-119)	1.19(3H, t), 1.79(3H, d), 2.43(3H, s), 3.86(2H, dd), 6.15(1H, dd), 6.33(1H, s), 7.27-7.36(7H, m), 7.49(1H, d)
NMR-11 (1-121)	1.28(3H, t), 2.17(3H, s), 2.43(3H, s), 2.96(3H, s), 3.94(2H, q), 5.58(2H, s), 6.42(1H, s), 7.39(5H, s), 7.60(1H, d), 8.17(1H, d)
NMR-12 (1-122)	2.39(3H, s), 3.70(3H, s), 6.20(1H, s), 6.62(2H, d), 7.03-7.24(5H, m), 7.96(1H, s)
NMR-13 (1-123)	1.42(3H, t), 2.43(3H, s), 3.08(3H, s), 3.71(3H, s), 4.62(2H, dd), 6.49(1H, s), 7.29(1H, s), 7.65(1H, s), 8.24(1H, d)
NMR-14 (1-127)	1.38(6H, d), 3.16(1H, m), 3.23(3H, s), 3.59(3H, s), 5.46(2H, s), 6.66(1H, s), 7.33-7.39(5H, m), 7.57(1H, s), 7.99-8.04(1H, s), 8.37(1H, s)
NMR-15 (1-129)	2.41(3H, s), 3.52(3H, s), 3.58(3H, s), 5.51(2H, s), 6.35(1H, s), 7.31(1H, d), 7.36(5H, s), 7.40(1H, d), 7.44(1H, s)

第 10 表 (続き)

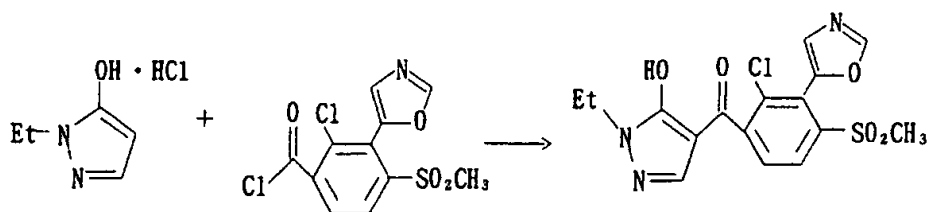
NMR-No. (化合物No.)	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ ppm)
NMR-16 (1-131)	2.43(3H, s), 3.07(3H, s), 3.50(3H, s), 3.81(3H, s), 5.52(2H, s), 6.48(1H, s), 6.87(2H, d), 7.28(3H, m), 7.65(1H, d), 8.24(1H, d)
NMR-17 (1-134)	2.19(3H, s), 2.41(3H, s), 3.56(3H, s), 5.54(2H, s), 6.25(1H, s), 7.32(1H, s), 7.35(1H, d), 7.37(5H, s), 7.40(1H, d)
NMR-18 (1-137)	1.22(3H, m), 2.41(3H, s), 3.12(3H, s), 3.60(3H, s), 3.90(2H, m), 5.56(2H, s), 6.48(1H, s), 7.38(6H, m), 7.62(1H, m), 8.05(1H, m)
NMR-19 (1-138)	2.42(3H, s), 3.12(3H, s), 3.54(3H, s), 3.59(3H, s), 5.56(2H, s), 6.46(1H, s), 7.39(6H, m), 7.62(1H, m), 8.05(1H, m)
NMR-20 (1-143)	2.30(3H, s), 2.38(3H, s), 3.50(3H, s), 5.49(2H, s), 6.30(1H, s), 7.10-7.50(7H, m)
NMR-21 (1-144)	2.32(3H, s), 2.41(3H, s), 3.06(3H, s), 3.52(3H, s), 5.52(2H, s), 6.48(1H, s), 7.10-7.30(5H, m), 7.63(1H, d), 8.21(1H, d)
NMR-22 (1-145)	2.34(3H, s), 2.43(3H, s), 3.50(3H, s), 5.52(2H, s), 6.32(1H, s), 7.16(2H, d), 7.26(2H, d), 7.32(1H, s), 7.39(1H, d), 7.50(1H, d)
NMR-23 (1-147)	0.95-1.36(5H, m), 1.67-1.90(6H, m), 2.41(3H, s), 3.69(3H, s), 4.25(2H, d), 6.31(1H, s), 7.35(1H, s), 7.45(1H, m), 7.50(1H, m)
NMR-24 (1-148)	1.34(6H, d), 2.39(3H, s), 3.67(3H, s), 5.20(1H, m), 6.10(1H, s), 7.33(1H, s), 7.37-7.50(2H, q)
NMR-25 (1-149)	0.96-1.37(5H, m), 1.68-1.87(6H, m), 2.43(3H, s), 3.08(3H, s), 3.71(3H, s), 4.30(2H, d), 6.48(1H, s), 7.30(1H, s), 7.65(1H, m), 8.22(1H, m)
NMR-26 (1-152)	2.44(3H, s), 2.87(3H, s), 3.77(3H, s), 6.36(1H, s), 7.53(2H, d), 7.61(1H, d), 7.86(1H, s), 7.96(2H, d), 8.08(1H, d)
NMR-27 (11-16)	2.34(3H, s), 3.53(3H, s), 3.61(3H, s), 5.57(2H, s), 6.08(1H, s), 7.29(1H, d), 7.38(5H, s), 7.41(1H, s), 7.52(1H, d)
NMR-28 (III-6)	1.21(3H, t), 3.88(2H, q), 5.57(2H, s), 7.35(8H, m), 7.50(1H, d), 8.05(1H, d)

(製造例)

次に、本発明化合物の原料化合物である、3-ベンゾイル-5-ヒドロキシピラゾール類の製造例を示す。3-ベンゾイル-5-ヒドロキシピラゾール類も除草活性化合物である。

製造例 1

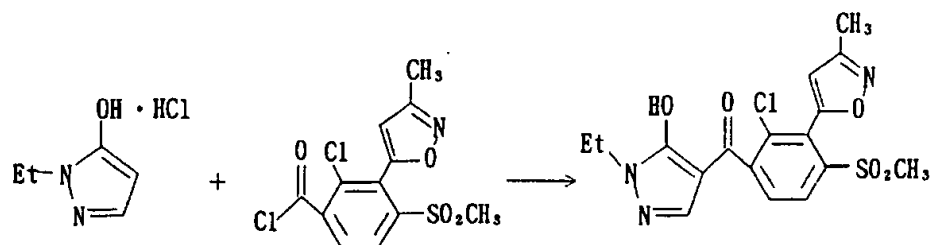
4-[2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(1,3-オキサゾール-5-イル)ベンゾイル]-1-エチル-5-ヒドロキシピラゾールの製造
(化合物No. XI-3)



1-エチル-5-ヒドロキシピラゾール塩酸塩 0.34 g (0.0022 モル) とトリエチルアミン 0.46 g (0.0045 モル) を塩化メチレン 20 ml に溶解し、2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(1,3-オキサゾール-5-イル)ベンゾイルクロリド 0.74 g (0.0023 モル) の塩化メチレン溶液 5 ml を室温で滴下し、さらに室温で 1 時間攪拌した。反応混合物を 1 N-塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をアセトニトリル 20 ml に溶解し、トリエチアミン 0.23 g (0.0022 モル) とアセトンシアンヒドリン 0.1 g (0.0011 モル) を加え、室温で一夜攪拌した。溶媒を減圧下留去し、残留物を酢酸エチルに溶解し、1 N-塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、結晶として表記化合物 0.10 g を得た。

製造例 2

4 - [2 - クロロ - 3 - (3 - メチル - 1, 2 - イソオキサゾール - 5 - イル) - 4 - メタンスルホニルベンゾイル] - 1 - エチル - 5 - ヒドロキシピラゾールの製造 (化合物 No. XII I - 10)

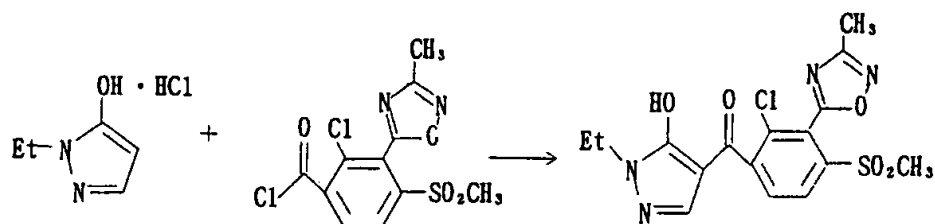


塩酸 1 - エチル - 5 - ヒドロキシピラゾール 0.7 g (0.0047 モル) とトリエチルアミン 0.95 g (0.0094 モル) を塩化メチレン 20 ml に溶解し、2 - クロロ - 4 - メタンスルホニル - 3 - (3 - メチル - 1, 2 - イソオキサゾール - 5 - イル) ベンゾイルクロリド 1.58 g (0.0047 モル) の塩化メチレン溶液 5 ml を室温で滴下し、さらに室温で 1 時間攪拌した。反応混合物を 1 N - 塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をアセトニトリル 20 ml に溶解し、トリエチルアミン 0.47 g (0.0047 モル) とアセトンシアンヒドリン 0.1 g (0.0011 モル) を加え、室温で一晩攪拌した。溶媒を減圧下留去し、残留物を酢酸エチルに溶解し、1 N - 塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、結晶として表記化合物 0.73 g を得た。

mp. 230 - 233°C

製造例 3

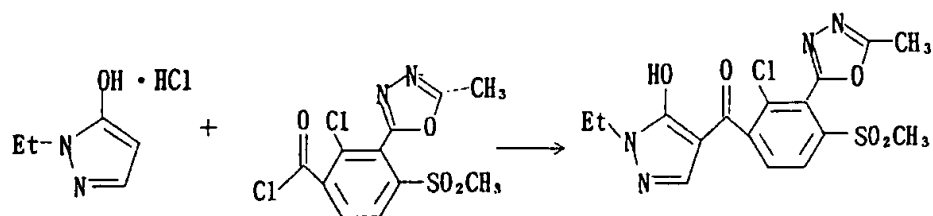
4 - [2 - クロロ - 3 - (3 - メチル - 1, 2, 4 - オキサジアゾール - 5 - イル) - 4 - メタンスルホニル] ベンゾイル - 1 - エチル - 5 - ヒドロキシピラゾールの製造 (化合物 No. XV I - 4)



1-エチル-5-ヒドロキシピラゾール塩酸塩 0.78 g (0.0052 モル) とトリエチルアミン 1.1 g (0.0108 モル) を塩化メチレン 20 ml に溶解し、2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(3-メチル-1,2,4-オキサジアゾール-5-イル)ベンゾイルクロライド 1.74 g (0.0052 モル) の塩化メチレン溶液 5 ml を室温で滴下し、さらに室温で 1 時間攪拌した。反応混合物を 1 N-塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をアセトニトリル 20 ml に溶解し、トリエチルアミン 0.52 g (0.0052 モル) とアセトンシアンヒドリン 0.1 g (0.0011 モル) を加え、室温で一夜攪拌した。溶媒を減圧下留去し、残留物を酢酸エチルに溶解し、1 N-塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、結晶として表記化合物 0.94 g を得た。
mp. 211-215°C

製造例 4

4-[2-クロロ-3-(2-メチル-1,3,4-オキサジアゾール-5-イル)-4-メタンスルホニル]ベンゾイル-1-エチル-5-ヒドロキシピラゾールの製造 (化合物 No. XIV-4)

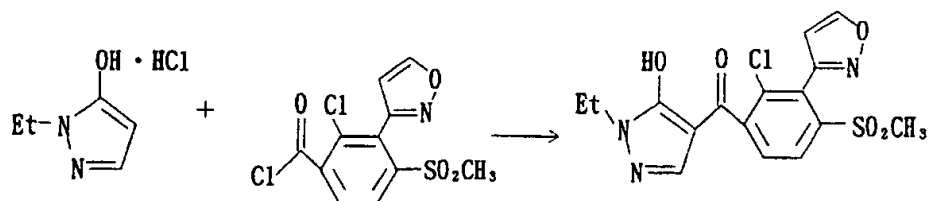


1-エチル-5-ヒドロキシピラゾール塩酸塩 0.61 g (0.0041モル) とトリエチルアミン 0.83 g (0.0082モル) を塩化メチレン 20 ml に溶解し、2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(2-メチル-1,3,4-オキサジアゾール-5-イル)ベンゾイルクロライド 1.37 g (0.0041モル) の塩化メチレン溶液 5 ml を室温で滴下し、さらに室温で1時間攪拌した。反応混合物を1N-塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をアセトニトリル 20 ml に溶解し、トリエチルアミン 0.41 g (0.0041モル) とアセトンシアンヒドリン 0.10 g (0.0011モル) を加え、室温で一夜攪拌した。溶媒を減圧下留去し、残留物を酢酸エチルに溶解し、1N-塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、結晶として表記化合物 0.66 g を得た。

mp. 187-190°C

製造例 5

4-[2-クロロ-3-(1,2-イソオキサゾール-3-イル)-4-メタン
スルホニル]ベンゾイル-1-エチル-5-ヒドロキシピラゾールの製造
(化合物No. XV-6)

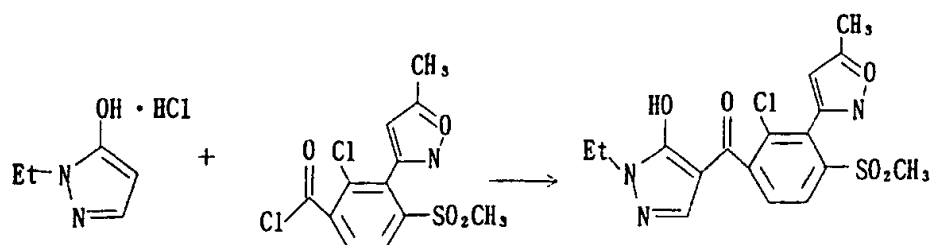


1-エチル-5-ヒドロキシピラゾール塩酸塩 0.65 g (0.0043モル)とトリエチルアミン0.9 g (0.0089モル)を塩化メチレン20 mlに溶解し、2-クロロ-3-(1,2-イソオキサゾール-3-イル)-4-メタン
スルホニルベンゾイルクロライド1.39 g (0.0043モル)の塩化メチレン溶液5 mlを室温で滴下し、さらに室温で1時間攪拌した。反応混合物を1 N-塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をアセトニトリル20 mlに溶解し、トリエチルアミン0.44 g (0.0043モル)とアセトンシアンヒドリン0.1 g (0.0011モル)を加え、室温で一夜攪拌した。溶媒を減圧留去し、残留物を酢酸エチルに溶解し、1 N-塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、結晶として表記化合物0.34 gを得た。

mp. 95-97°C

製造例 6

4-[2-クロロ-3-(5-メチル-1,2-イソオキサゾール-3-イル)-4-メタン
スルホニル]ベンゾイル-1-エチル-5-ヒドロキシピラゾールの製造(化合物No. XV-8)

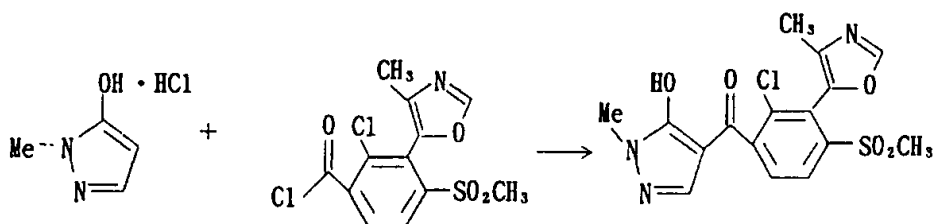


1-エチル-5-ヒドロキシピラゾール塩酸塩 0.47 g (0.0031 モル) とトリエチルアミン 0.63 g (0.0062 モル) を塩化メチレン 20 ml に溶解し、2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(5-メチル-1,2-イソオキサゾール-3-イル)ベンゾイルクロライド 1.05 g (0.0031 モル) の塩化メチレン溶液 5 ml を室温で滴下し、さらに室温で 1 時間攪拌した。反応混合物を 1 規定塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をアセトニトリル 20 ml に溶解し、トリエチルアミン 0.31 g (0.0031 モル) とアセトンシアンヒドリン 0.1 g (0.0011 モル) を加え、室温で一夜攪拌した。溶媒を減圧下留去し、残留物を酢酸エチルに溶解し、1 規定塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、結晶として表記化合物 0.35 g を得た。

mp. 242-245°C

製造例 7

4-[2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(4-メチル-1,3-オキサゾール-5-イル)ベンゾイル]-5-ヒドロキシ-1-メチルピラゾールの製造 (化合物 No. XI-12)

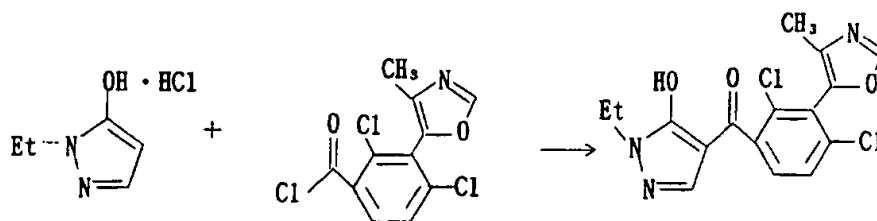


塩酸 5-ヒドロキシ-1-メチルピラゾール 0.43 g の塩化メチレン 15 ml 溶液にトリエチルアミン 0.64 g を添加し、2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(4-メチル-1,3-オキサゾール-5-イル)ベンゾイックアシッド 1.00 g と塩化チオニルとから常法に従って合成した 2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(4-メチル-1,3-オキサゾール-5-イル)ベンゾイルクロリドを室温で添加して、室温で 1 時間攪拌した。反応混合物を 1 規定塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をアセトニトリル 10 ml に溶解し、トリエチルアミン 0.24 g とアセトンシアンヒドリン 0.10 g を加え、室温で一晩攪拌した。溶媒を減圧下留去し、残留物を酢酸エチルに溶解し、1 規定塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物をシリカゲル薄層クロマトグラフィーで精製し、粉末として表記化合物 0.30 g を得た。

製造例 8

4-[2,4-ジクロロ-3-(4-メチル-1,3-オキサゾール-5-イル)ベンゾイル]-1-エチル-5-ヒドロキシピラゾールの製造

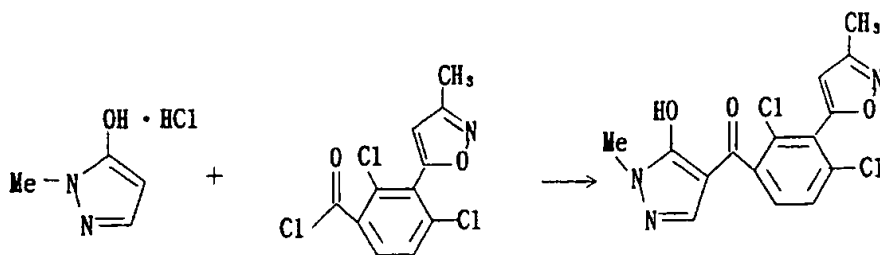
(化合物 No. XI-13)



塩酸 1-エチル-5-ヒドロキシピラゾール0.54gの塩化メチレン15ml溶液にトリエチルアミン0.74gを添加し、2,4-ジクロロ-3-(4-メチル-1,3-オキサゾール-5-イル)ベンゾイックアシッド1.00gと塩化チオニルとから常法に従って合成した2,4-ジクロロ-3-(4-メチル-1,3-オキサゾール-5-イル)ベンゾイルクロリドを室温で添加して室温で1.5時間攪拌した。反応混合物を1規定塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をアセトニトリル10mlに溶解し、トリエチルアミン0.37gとアセトンシアンヒドリン0.10gを加え、室温で一晩攪拌した。溶媒を減圧下留去し、残留物を酢酸エチルに溶解し、1規定塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物をシリカゲル薄層クロマトグラフィーで精製し、結晶として表記化合物0.44gを得た。mp. 156-157°C

製造例9

4-[2,4-ジクロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾイル]-5-ヒドロキシ-1-メチルピラゾールの製造
(化合物No. XIII-5)

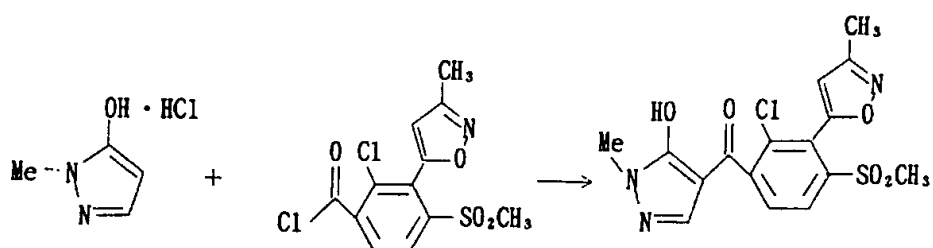


塩酸 5-ヒドロキシ-1-メチルピラゾール1.27gとトリエチルアミン1.92gを塩化メチレン20mlに溶解し、2,4-ジクロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾイルクロリド2.70gの塩化メチレン10ml溶液を室温で滴下して室温で1時間攪拌した。反応混合物を1規定塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶

媒を減圧下留去した。残留物をアセトニトリル 20 ml に溶解し、トリエチルアミン 1.92 g とアセトンシアンヒドリン 0.21 g を加え、室温で 5 時間攪拌した。溶媒を減圧下留去し、残留物をベンゼンに溶解し、炭酸ナトリウム水溶液で抽出した。得られた水層にクロロホルム 100 ml を加え、濃塩酸で酸析し、有機層は水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、結晶として表記化合物 1.40 g を得た。mp. 219–224℃

製造例 10

4-[2-クロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)-4-メタンスルホニルベンゾイル]-5-ヒドロキシ-1-メチルピラゾールの製造(化合物 No. XII I-6)

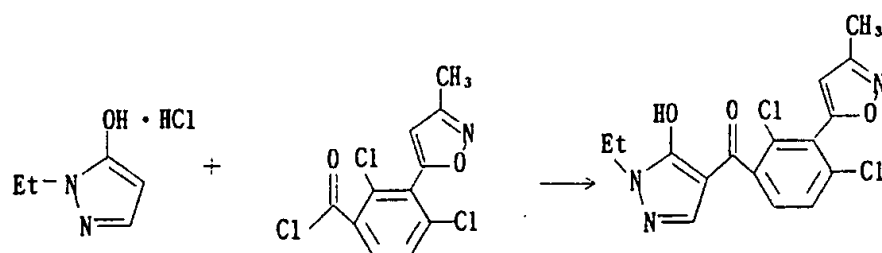


塩酸 5-ヒドロキシ-1-メチルピラゾール 6.31 g と 2-クロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)-4-メタンスルホニルベンゾイルクロリド 14.15 g をクロロホルム 65 ml に溶解し、トリエチルアミン 9.54 g を水冷下に滴下し、その後室温で一晩攪拌した。反応混合物を希塩酸、飽和重曹水、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去して、残留物 11.65 g を得た。このものをアセトニトリル 70 ml に溶解し、トリエチルアミン 4.00 g とアセトンシアンヒドリン 0.85 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。溶媒を減圧下留去し、残留物を酢酸エチルに溶解し、1 規定塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精

製し、結晶として表記化合物 5.00 g を得た。mp. 106–108 °C (トルエンから晶出) ; mp. 239–241 °C (メタノールから晶出)。

製造例 11

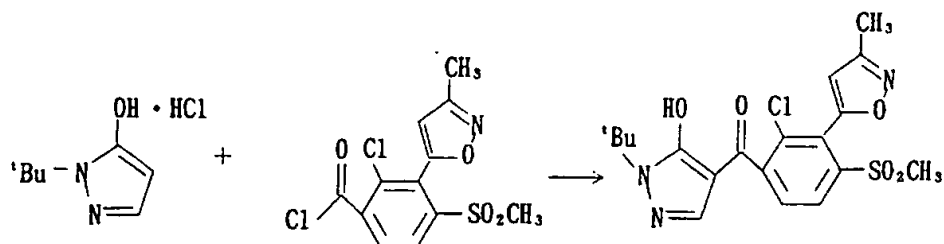
4-[2,4-ジクロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾイル]-1-エチル-5-ヒドロキシピラゾールの製造
(化合物 No. XIII-9)



塩酸 1-エチル-5-ヒドロキシピラゾール 4.46 g と 2,4-ジクロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾイルクロリド 8.24 g をクロロホルム 40 ml に溶解し、トリエチルアミン 6.36 g を水冷下に滴下し、その後室温で 25 分間攪拌した。反応混合物にトリエチルアミン 3.64 g とアセトンシアニドリン 0.51 g を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物に水を加え、10%水酸化ナトリウム水溶液でアルカリ性とした。得られたナトリウム塩水溶液に希塩酸を加え、pH=4 とし、酢酸エチルで抽出した。有機層は、水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物にメタノールを加え、析出した結晶を濾取し表記化合物 4.82 g を得た。mp. 174–178 °C

製造例 12

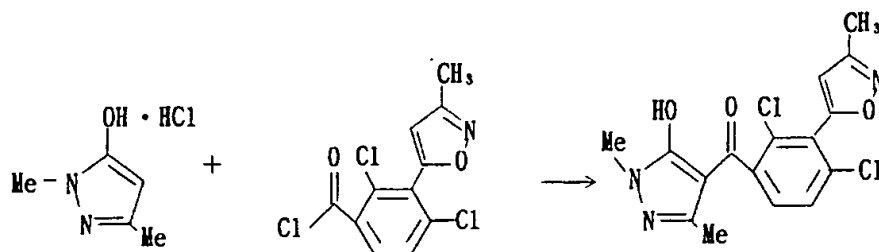
1-tert-ブチル-4-[2-クロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)-4-メタンスルホニルベンゾイル]-5-ヒドロキシピラゾールの製造 (化合物 No. XIII-14)



塩酸 1-tert-ブチル-5-ヒドロキシピラゾール 0.87 g の塩化メチレン 15 ml 溶液にトリエチルアミン 0.7 g を添加し、2-クロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)-4-メタンスルホニルベンゾイルクロリド 1.7 g と塩化チオニルとから常法に従って合成した 2-クロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)-4-メタンスルホニルベンゾイルクロリドの塩化メチレン 10 ml 溶液を室温で滴下して、室温で 1 時間攪拌した。反応混合物を 1 規定塩酸、1 規定水酸化ナトリウム水溶液、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をアセトニトリル 10 ml に溶解し、トリエチルアミン 0.6 g とアセトンシアンヒドリン 0.2 g を加え、室温で 1.5 時間攪拌した。溶媒を減圧下留去し、残留物をベンゼンに溶解し、重曹水で抽出した。得られた水層にクロロホルムを加え、濃塩酸で酸析し、有機層は水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物にメタノールを加え、析出した結晶を濾取し、表記化合物 1.1 g を得た。mp. 215-217℃

製造例 13

4-[2,4-ジクロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾイル]-1,3-ジメチル-5-ヒドロキシピラゾールの製造
(化合物 No. XIII-15)

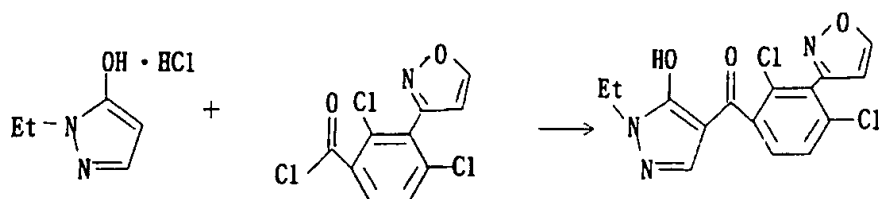


塩酸 1, 3-ジメチル-5-ヒドロキシピラゾール 1.06 g の塩化メチレン 20 ml 溶液にトリエチルアミン 0.96 g を添加し、2, 4-ジクロロ-3-(3-メチル-1, 2-イソキサゾール-5-イル)ベンゾイルクロリド 2.51 g を室温で滴下して室温で 1 時間攪拌した。反応混合物を 1 規定塩酸、1 規定水酸化ナトリウム水溶液、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をアセトニトリル 20 ml に溶解し、トリエチルアミン 0.96 g とアセトンシアンヒドリン 0.14 g を加え、室温で一晩攪拌した。溶媒を減圧下留去し、残留物をベンゼンに溶解し、炭酸ナトリウム水溶液で抽出した。得られた水層にクロロホルムを加え、濃塩酸で酸析し、有機層は水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、メタノールを加え、析出した結晶を濾取し、表記化合物 0.80 g を得た。

mp. 140-141°C

製造例 14

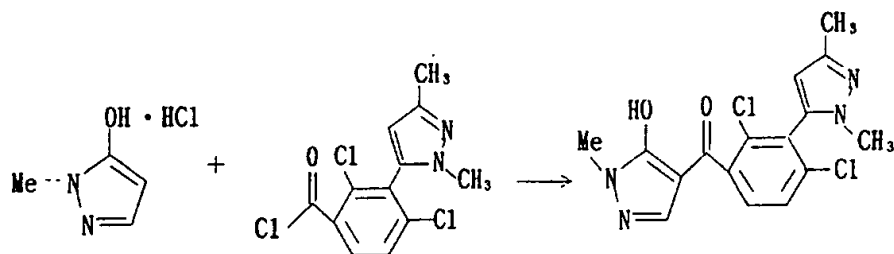
4-[2, 4-ジクロロ-3-(1, 2-イソキサゾール-3-イル)ベンゾイル]-1-エチル-5-ヒドロキシピラゾールの製造
(化合物 No. XV-5)



塩酸 1-エチル-5-ヒドロキシピラゾール1.14 gを塩化メチレン20 mlに溶解し、トリエチルアミン1.48 gを添加した後、2,4-ジクロロ-3-(1,2-イソオキサゾール-3-イル)ベンゾイルクロリド2.3 gの塩化メチレン10 ml溶液を室温で滴下して、室温で1時間攪拌した。反応混合物を1規定塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をアセトニトリル20 mlに溶解し、トリエチルアミン0.71 gとアセトンシアンヒドリン0.06 gを加え、室温で一晩攪拌した。溶媒を減圧下留去し、残留物をベンゼンに溶解し、炭酸ナトリウム水溶液で抽出した。得られた水層にクロロホルムを加え、濃塩酸で酸析し、有機層を水および飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去後、残留物にメタノールを加え、析出した結晶を濾取し、表記化合物0.50 gを得た。
mp. 177-179°C

製造例15

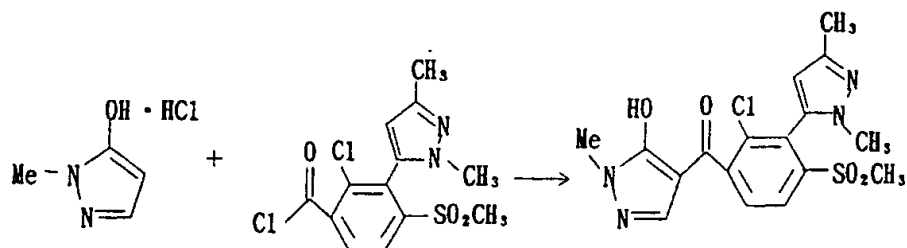
4-[2,4-ジクロロ-3-(1,3-ジメチルピラゾール-5-イル)ベンゾイル]-5-ヒドロキシ-1-メチルピラゾールの製造
(化合物No. XVI I-11)



塩酸 5-ヒドロキシ-1-メチルピラゾール0.50 gを塩化メチレン10 mlに溶解し、トリエチルアミン0.72 gを添加した後、2,4-ジクロロ-3-(1,3-ジメチルピラゾール-5-イル)ベンゾイルクロリド0.80 gと塩化チオニル2.0 gから合成した2,4-ジクロロ-3-(1,3-ジメチルピラゾール-5-イル)ベンゾイルクロリドの塩化メチレン5 ml溶液を室温で滴下して、室温で30分間攪拌した。反応混合物を1規定塩酸、飽和重曹水、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をアセトニトリル10 mlに溶解し、トリエチルアミン0.30 gとアセトンシアンヒドリン0.04 gを加え、室温で一晩攪拌した。溶媒を減圧下留去し、残留物をベンゼンに溶解し、飽和重曹水50 mlで2回抽出した。得られた水層にクロロホルム100 mlを加え、濃塩酸で酸析し、有機層を水および飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去後、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、結晶として表記化合物0.40 gを得た。mp. 126-129℃

製造例16

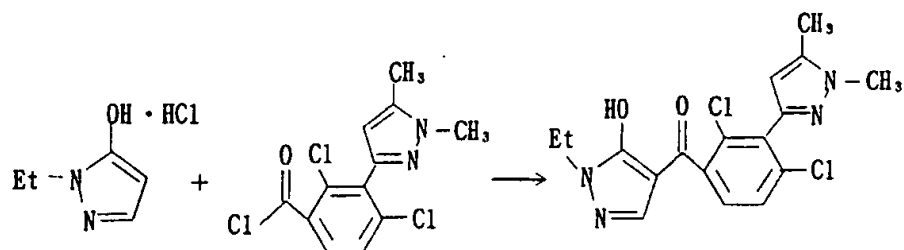
4-[2-クロロ-3-(1,3-ジメチルピラゾール-5-イル)-4-メタンスルホニルベンゾイル]-5-ヒドロキシ-1-メチルピラゾールの製造
(化合物No. XVI1-12)



塩酸 5-ヒドロキシ-1-メチルピラゾール 0.40 g を塩化メチレン 25 ml に溶解し、トリエチルアミン 0.60 g を添加した後、2-クロロ-3-(1,3-ジメチルピラゾール-5-イル)-4-メタンスルホニルベンゾイルクロリド 0.85 g の塩化メチレン 6 ml 溶液を室温で滴下して、室温で 30 分間攪拌した。反応混合物を 1 規定塩酸、飽和重曹水、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をアセトニトリル 10 ml に溶解し、トリエチルアミン 0.28 g とアセトンシアンヒドリン 0.03 g を加え、室温で一晩攪拌した。溶媒を減圧下留去し、残留物をベンゼンに溶解し、飽和重曹水 40 ml と 20 ml を用いて 2 回抽出した。得られた水層にクロロホルム 100 ml を加え、濃塩酸で酸析し、有機層を水および飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去後、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、結晶として表記化合物 0.30 g を得た。 mp. 232-235°C

製造例 17

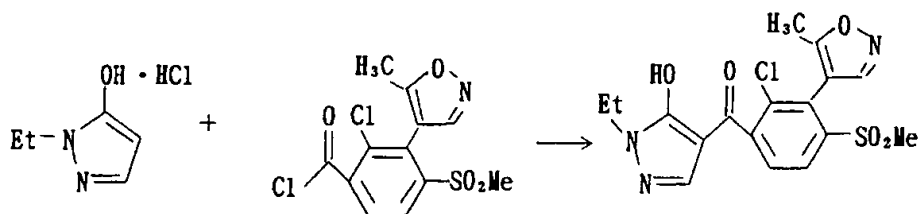
4-[2,4-ジクロロ-3-(1,5-ジメチルピラゾール-3-イル)ベンゾイル]-1-エチル-5-ヒドロキシピラゾールの製造 (化合物 No. XV III-3)



塩酸 1-エチル-5-ヒドロキシピラゾール 0.36 g を塩化メチレン 25 ml に溶解し、トリエチルアミン 0.50 g を添加した後、2,4-ジクロロ-3-(1,5-ジメチルピラゾール-3-イル)ベンゾイックアシッド 0.60 g と塩化チオニルから合成した 2,4-ジクロロ-3-(1,5-ジメチルピラゾール-3-イル)ベンゾイルクロリドの塩化メチレン 5 ml 溶液を室温で滴下して、室温で 30 分間攪拌した。反応混合物を 1 規定塩酸、飽和重曹水、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をアセトニトリル 5 ml に溶解し、トリエチルアミン 0.22 g とアセトンシアンヒドリン 0.02 g を加え、室温で一晩攪拌した。溶媒を減圧下留去し、残留物をベンゼンに溶解し、飽和重曹水 60 ml と 40 ml を用いて 2 回抽出した。得られた水層にクロロホルム 100 ml を加え、濃塩酸で酸析し、有機層を水および飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去後、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、結晶として表記化合物 0.25 g を得た。 mp. 77-79°C

製造例 18

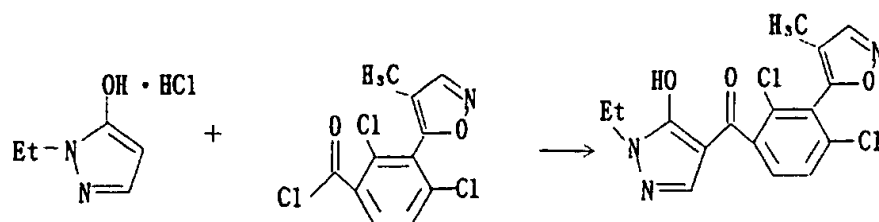
4-[2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(5-メチル-1,2-イソオキサゾール-4-イル)ベンゾイル]-1-エチル-5-ヒドロキシピラゾールの製造 (化合物 No. XIX-4)



塩酸 1-エチル-5-ヒドロキシピラゾール 0.32 g の塩化メチレン 15 ml 溶液にトリエチルアミン 0.45 g を添加し、2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(5-メチル-1,2-イソオキサゾール-4-イル)ベンゾイルックアシッド 0.69 g と塩化チオニルとから常法に従って合成した 2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(5-メチル-1,2-イソオキサゾール-4-イル)ベンゾイルクロリドを室温で添加して室温で 2 昼夜攪拌した。反応混合物を 1 規定塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をアセトニトリル 10 ml に溶解し、トリエチルアミン 0.11 g とアセトンシアンヒドリン 0.03 g を加え、室温で一晩攪拌した。溶媒を減圧留去し、残留物を酢酸エチルに溶解し、1 規定塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物をシリカゲル薄層クロマトグラフィーで精製し、粉末として表記化合物 0.06 g を得た。

製造例 19

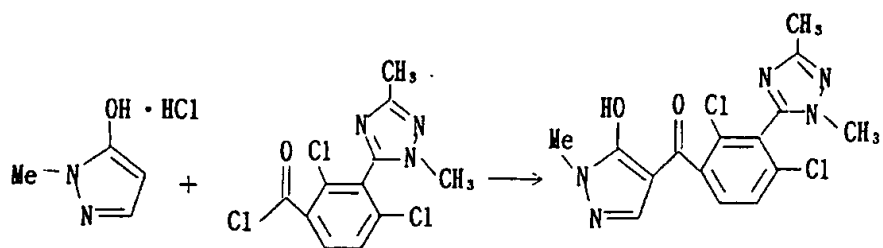
4-[2,4-ジクロロ-3-(4-メチル-1,2-イソキサゾール-5-イル)ベンゾイル]-1-エチル-5-ヒドロキシピラゾールの製造 (化合物 No. XII-29)



塩酸 1-エチル-5-ヒドロキシピラゾール 0.21 g の塩化メチレン 10 ml 溶液にトリエチルアミン 0.29 g を添加し、2,4-ジクロロ-3-(4-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾイックアシッド 0.39 g と塩化チオニルとから常法に従って合成した 2,4-ジクロロ-3-(4-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾイルクロリドを室温で添加して、室温で一晩攪拌した。反応混合物を 1 規定塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をアセトニトリル 10 ml に溶解し、トリエチルアミン 0.14 g とアセトンシアンヒドリン 0.10 g を加え、室温で一晩攪拌した。溶媒を減圧下留去し、残留物を酢酸エチルに溶解し、1 規定塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物をシリカゲル薄層クロマトグラフィーで精製し、粉末として表記化合物 0.14 g を得た。

製造例 20

4-[2,4-ジクロロ-3-(1,3-ジメチル-1,2,4-トリアゾール-5-イル)ベンゾイル]-5-ヒドロキシ-1-メチルピラゾールの製造 (化合物 No. XX-7)



塩酸 5-ヒドロキシ-1-メチルピラゾール 0.55 g を塩化メチレン 10 ml に溶解し、トリエチルアミン 0.80 g を添加した後、2,4-ジクロロ-3-(1,3-ジメチル-1,2,4-トリアゾール-5-イル)ベンゾイルクロライド 0.90 g と塩化チオニルから合成した 2,4-ジクロロ-3-(1,3-ジメチル-1,2,4-トリアゾール-5-イル)ベンゾイルクロライドの塩化メチレン 10 ml 溶液を室温で滴下して、室温で 2 時間攪拌した。反応混合物から 5% 炭酸ナトリウム水溶液 50 ml を用いて 2 回抽出した。得られた水層にクロロホルム 100 ml を加え、濃塩酸で酸析し、有機層を水および飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去後、残留物にメタノールを加え、析出した結晶を濾取し、表記化合物 0.70 g を得た。

mp. 235-240°C

以上の様にして得られる本発明化合物の原料化合物の例を以下の第 1 表～第 2 表に示す。また、¹H-NMR データを第 2 表にまとめた。

第 1 1 表

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	物性値〔融点℃〕
X1-1	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	powder (NMR-29)
X1-2	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	[243-245℃]
X1-3	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	powder (NMR-30)
X1-4	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	powder (NMR-31)
X1-5	Cl	Cl	H	C ₃ H ₇ ¹	H	H	
X1-6	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₃ H ₇ ¹	H	H	
X1-7	Cl	Cl	H	C ₄ H ₉ ¹	H	H	
X1-8	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₄ H ₉ ¹	H	H	
X1-9	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	
X1-10	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	
X1-11	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	
X1-12	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	powder (NMR-32)
X1-13	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	[156-157℃]
X1-14	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	[193-194℃]
X1-15	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	
X1-16	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	powder (NMR-33)

第 1 2 表

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	物性値〔融点〕
XII-1	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	
XII-2	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	
XII-3	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	
XII-4	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	
XII-5	Cl	Cl	H	C ₃ H ₇ ⁱ	CH ₃	H	
XII-6	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₃ H ₇ ⁱ	CH ₃	H	
XII-7	Cl	Cl	H	C ₄ H ₉ ⁱ	CH ₃	H	
XII-8	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₄ H ₉ ⁱ	CH ₃	H	
XII-9	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	
XII-10	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	

第 13 表

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	物性値 (融点℃)
XIII-1	Cl	Cl	H	H	H	H	
XIII-2	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	H	[140-145]
XIII-3	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	
XIII-4	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	
XIII-5	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	[219-224]
XIII-6	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	[106-108]
XIII-7	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	[125-129]
XIII-8	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	powder (NMR-34)
XIII-9	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	[174-178]
XIII-10	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	[230-233]
XIII-11	Cl	Cl	H	C ₃ H ₇ ⁱ	CH ₃	H	
XIII-12	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₃ H ₇ ⁱ	CH ₃	H	[216-219]
XIII-13	Cl	Cl	H	C ₄ H ₉ ⁱ	CH ₃	H	
XIII-14	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₄ H ₉ ⁱ	CH ₃	H	[215-217]

第 1 3 表 (続 き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	物性値 [融点℃]
XIII-15	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	[140-141]
XIII-16	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	powder (NMR-35)
XIII-17	Cl	Cl	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	
XIII-18	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	powder (NMR-36)
XIII-19	Cl	Cl	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	
XIII-20	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	powder (NMR-37)
XIII-21	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	[166-167]
XIII-22	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	powder (NMR-38)
XIII-23	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	powder (NMR-39)
XIII-24	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	powder (NMR-40)
XIII-25	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	ⁱ Pr	H	
XIII-26	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	ⁱ Pr	H	
XIII-27	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	
XIII-28	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	
XIII-29	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	powder (NMR-41)
XIII-30	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	
XIII-31	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
XIII-32	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
XIII-33	Cl	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	
XIII-34	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	

第 13 表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	物性値 [融点℃]
XIII-35	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	
XIII-36	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	
XIII-37	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	powder (NMR-42)
XIII-38	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
XIII-39	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	powder (NMR-43)
XIII-40	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	
XIII-41	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	
XIII-42	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	
XIII-43	Cl	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	
XIII-44	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	
XIII-45	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	powder (NMR-44)
XIII-46	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
XIII-47	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	
XIII-48	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	
XIII-49	Cl	Cl	CH ₃	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	
XIII-50	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	

第 1 4 表

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	物性値 (融点 °C)
XIV-1	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	
XIV-2	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	
XIV-3	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	
XIV-4	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	[187-190]
XIV-5	Cl	Cl	H	C ₃ H ₇ ^t	CH ₃	
XIV-6	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₃ H ₇ ^t	CH ₃	
XIV-7	Cl	Cl	H	C ₄ H ₉ ^t	CH ₃	
XIV-8	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₄ H ₉ ^t	CH ₃	
XIV-9	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
XIV-10	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	

第 15 表

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	物性値〔物性℃〕
XV-1	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	
XV-2	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	
XV-3	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	
XV-4	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	[251-252]
XV-5	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	H	[177-179]
XV-6	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	[95-97]
XV-7	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	[223-224]
XV-8	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	[242-245]
XV-9	Cl	Cl	CH ₃	C ₃ H ₇ ¹	H	H	
XV-10	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇ ¹	H	H	
XV-11	Cl	Cl	H	C ₄ H ₉ ¹	H	H	
XV-12	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₄ H ₉ ¹	H	H	
XV-13	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	
XV-14	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	
XV-15	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
XV-16	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	powder (NMR-45)

第 16 表

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	物性値〔物性℃〕
XVI-1	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	
XVI-2	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	
XVI-3	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	[183-185]
XVI-4	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	[211-215]
XVI-5	Cl	Cl	H	C ₃ H ₇ ¹	CH ₃	
XVI-6	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₃ H ₇ ¹	CH ₃	
XVI-7	Cl	Cl	H	C ₄ H ₉ ¹	CH ₃	
XVI-8	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₄ H ₉ ¹	CH ₃	
XVI-9	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
XVI-10	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	

第 17 表

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	物性値 (物性℃)
XVII-1	Cl	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	
XVII-2	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
XVII-3	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	
XVII-4	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	
XVII-5	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	
XVII-6	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	
XVII-7	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	
XVII-8	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	
XVII-9	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	
XVII-10	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	
XVII-11	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	[126-129]
XVII-12	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	[232-235]
XVII-13	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	[148-150]
XVII-14	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	[225-227]
XVII-15	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
XVII-16	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	

第 17 表 (続き)

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	物性値 (物性℃)
XVII-17	Cl	Cl	H	¹ Pr	CH ₃	CH ₃	
XVII-18	Cl	SO ₂ CH ₃	H	¹ Pr	CH ₃	CH ₃	
XVII-19	Cl	Cl	H	¹ Bu	CH ₃	CH ₃	
XVII-20	Cl	SO ₂ CH ₃	H	¹ Bu	CH ₃	CH ₃	
XVII-21	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	
XVII-22	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	[162-163]
XVII-23	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	
XVII-24	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	
XVII-25	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	¹ Pr	CH ₃	
XVII-26	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	¹ Pr	CH ₃	

第 18 表

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	物性値 (物性℃)
XVIII-1	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
XVIII-2	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
XVIII-3	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	[77-79]
XVIII-4	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	
XVIII-5	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	
XVIII-6	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	
XVIII-7	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	
XVIII-8	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	
XVIII-9	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
XVIII-10	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	

第 19 表

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	物性値〔物性℃〕
XIX-1	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	
XIX-2	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	
XIX-3	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	
XIX-4	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	powder (NMR-46)
XIX-5	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	
XIX-6	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	
XIX-7	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	
XIX-8	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	
XIX-9	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
XIX-10	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	

第 20 表

No.	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁷	R ⁸	物性値〔物性℃〕
XX-1	Cl	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	
XX-2	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	
XX-3	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	
XX-4	Cl	SO ₂ CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	
XX-5	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
XX-6	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
XX-7	Cl	Cl	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	[235-240]
XX-8	Cl	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
XX-9	Cl	Cl	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	
XX-10	Cl	SO ₂ CH ₃	H	ⁱ Pr	CH ₃	CH ₃	

第 21 表

NMR-No. (化合物No.)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm)
NMR-29 (XI-1)	3.73(3H, s), 7.22(1H, bs), 7.35(1H, s), 7.40(1H, s), 7.49(1H, d), 7.56(1H, d), 8.13(1H, s)
NMR-30 (XI-3)	1.46(3H, t), 4.07(2H, q), 7.34(1H, s), 7.40(1H, s), 7.48(1H, d), 7.55(1H, d), 8.09(1H, s), 8.25(1H, bs),
NMR-31 (XI-4)	1.46(3H, t), 3.00(3H, s), 4.09(2H, q), 6.88(1H, bs), 7.36(1H, s), 7.43(1H, s), 7.74(1H, d), 8.15(1H, s), 8.28(1H, d)
NMR-32 (XI-12)	2.17(3H, s), 3.04(3H, s), 3.76(3H, s), 5.60(1H, bs), 7.38(1H, s), 7.77(1H, d), 8.11(1H, d), 8.28(1H, d)
NMR-33 (XI-16)	1.77(3H, s), 2.14(3H, s), 3.02(3H, s), 3.65(3H, s), 5.08(1H, bs), 7.65(1H, d), 8.02(1H, s), 8.29(1H, d)
NMR-34 (XIII-8)	1.47(3H, t), 3.08(3H, s), 4.09(2H, q), 6.68(1H, d), 7.47(1H, s), 7.78(1H, d), 8.30(1H, d), 8.49(1H, d), 8.60(1H, bs)
NMR-35 (XIII-16)	1.79(3H, s), 2.45(3H, s), 3.10(3H, s), 3.66(3H, s), 6.00(1H, s), 6.70(1H, bs), 7.64(1H, d), 8.28(1H, d),
NMR-36 (XIII-18)	2.43(3H, s), 2.94(3H, s), 3.06(3H, s), 3.69(3H, s), 4.01(2H, s), 6.48(1H, s), 7.67(1H, d), 8.25(1H, d)
NMR-37 (XIII-20)	1.37(3H, t), 2.84(2H, q), 3.07(3H, s), 3.73(3H, s), 5.45(1H, bs), 7.36(1H, s), 7.74(1H, d), 8.28(1H, d)
NMR-38 (XIII-22)	1.38(3H, t), 1.48(3H, t), 2.84(2H, q), 3.08(3H, s), 4.09(2H, q), 6.25(1H, bs), 6.53(1H, s), 7.37(1H, s), 7.74(1H, d), 8.27(1H, d)
NMR-39 (XIII-23)	1.35(3H, t), 1.82(3H, t), 2.82(2H, q), 3.63(3H, s), 5.20(1H, bs), 6.36(1H, s), 7.35(1H, d), 7.55(1H, d)
NMR-40 (XIII-24)	1.37(3H, t), 1.78(3H, t), 2.83(2H, q), 3.08(3H, s), 3.64(3H, s), 6.52(1H, s), 6.55(1H, bs), 7.64(1H, d), 8.27(1H, d)

第 21 表(続き)

NMR-No. (化合物No.)	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ ppm)
NMR-41 (XIII-29)	1.45(3H, t), 2.00(3H, s), 4.07(2H, q), 7.41(1H, s), 7.57(1H, s), 8.30(1H, s), 9.00(1H, bs)
NMR-42 (XIII-37)	1.90(3H, s), 2.34(3H, s), 3.71(3H, s), 3.80(1H, bs), 7.40(1H, s) 7.52(1H, d), 7.56(1H, d)
NMR-43 (XIII-39)	1.46(3H, t), 1.91(3H, s), 2.34(3H, s), 4.07(2H, q), 5.50(1H, bs), 7.40(1H, s), 7.53(1H, d), 7.56(1H, d)
NMR-44 (XIII-45)	1.82(3H, s), 1.88(3H, s), 2.33(3H, s), 3.63(3H, s), 5.75(1H, bs), 7.37(1H, d), 7.55(1H, d)
NMR-45 (XV16)	1.78(3H, s), 2.55(3H, s), 3.28(3H, s), 3.65(3H, s), 4.43(1H, bs), 6.21(1H, s), 7.60(1H, d), 8.27(1H, d)
NMR-46 (XIX-4)	1.47(3H, t), 2.37(3H, s), 2.86(3H, s), 4.08(2H, q), 5.32(1H, bs), 6.21(1H, s), 7.60(1H, d), 8.27(1H, d)

(参考例)

次に、原料となる安息香酸類の参考例として以下に示す。

参考例 1

3-(1, 3-オキサゾール-5-イル)-2, 4-ジクロロベンゾイックアシッドの製造

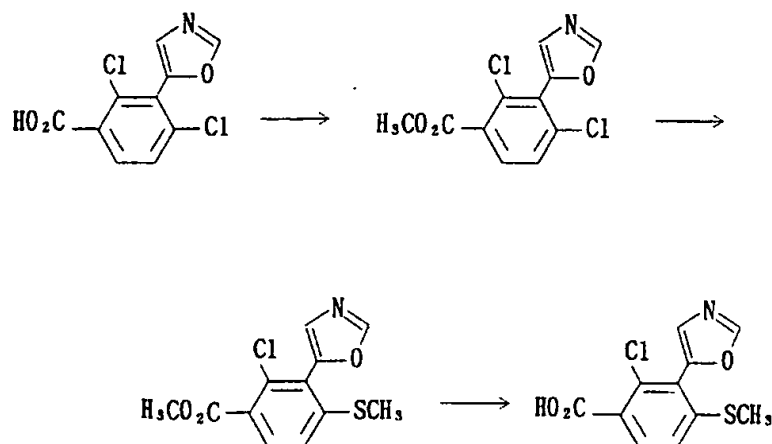


メチル 3-ホルミル-2, 4-ジクロロベンゾエート 10 g (0. 04 モル) と p-トルエンスルホンルメチルイソシアニド 7. 9 g (0. 04 モル) と炭酸カリウム 16. 7 g (0. 12 モル) をメタノール 100 ml に溶解して、15 時間加熱環流した。反応終了後、メタノールを減圧下留去し、水に溶解して酢酸エチルで洗浄した。水層を濃塩酸で酸性にして析出した結晶をろ過し、水洗し、乾燥して 8. 96 g の 3-(1, 3-オキサゾール-5-イル)-2, 4-ジクロロベンゾイックアシッドを得た。収率 86 %

mp, 166-167°C

参考例 2

3-(1, 3-オキサゾール-5-イル)-2-クロロ-4-メチルチオベンゾイックアシッドの製造



3-(1,3-オキサゾール-5-イル)-2,4-ジクロロ安息香酸 8.9 g (0.034 モル) と炭酸カリウム 4.8 g (0.034 モル) を 20 ml のジメチルホルムアミドに溶解して、ヨウ化メチル 6.6 g (0.046 モル) を添加して室温で 2 時間攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧下留去して 9.26 g のメチル 3-(1,3-オキサゾール-5-イル)-2,4-ジクロロベンゾエートを得た。収率 98.1% mp. 78-79°C

得られたメチル 3-(1,3-オキサゾール-5-イル)-2,4-ジクロロベンゾエート 9.26 g (0.034 モル) と 15% メチルメルカプタンナトリウム水溶液 16.6 g (0.035 モル) を 20 ml のジメチルホルムアミドに溶解して室温で 2 時間攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を減圧下留去した。6.65 g の白色結晶としてメチル 3-(1,3-オキサゾール-5-イル)-2-クロロ-4-メチルチオベンゾエートを得た。収率 69%

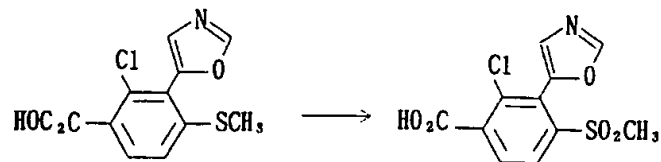
mp. 98-101°C

得られたメチル 3-(1,3-オキサゾール-5-イル)-2-クロロ-4-メチルチオベンゾエート 6.65 g (0.023 モル) をエチルアルコール 70 ml に溶解して、1 規定の苛性ソーダ 70 ml を加え室温で 2 時間攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ濃塩酸で酸性にして析出した結晶をろ過、水洗、乾燥の

後、85 gの白色結晶として3-(1,3-オキサゾール-5-イル)-2-クロロ-4-メチルチオベンゾイックアシッドを得た。収率92.7%

参考例3

3-(1,3-オキサゾール-5-イル)-2-クロロ-4-メチルスルホンベンゾイックアシッドの製造

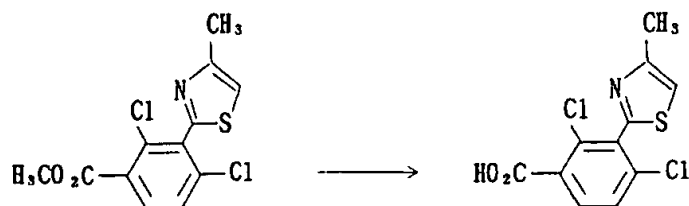
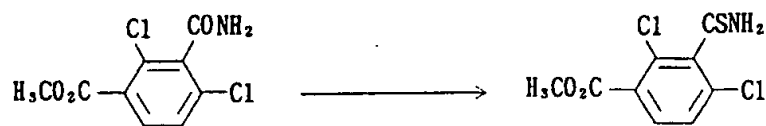


3-(1,3-オキサゾール-5-イル)-2-クロロ-4-メチルチオベンゾイックアシッド5.85 g (0.022 mol)を酢酸20 mlに溶解して、35%過酸化水素水6.4 g (0.066 mol)を100℃で滴下した。そのままの温度で1時間攪拌し、反応混合物を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄して酢酸エチル層を、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去した。3.3 gの白色結晶として3-(1,3-オキサゾール-5-イル)-2-クロロ-4-メチルスルホンベンゾイックアシッドを得た。収率50%

mp. 203-204℃

参考例4

2,4-ジクロロ-3-(4-メチル-1,3-チアゾール-2-イル)ベンゾイックアシッドの製造



メチル 3-アミノカルボニル-2, 4-ジクロロベンゾエート 13.32 g (0.053 モル) と五硫化リン 3.6 g (0.016 モル) を溶媒 90 ml に溶解して 80℃ で一夜攪拌反応した。反応混合物を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄して、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、5.43 g のメチル 3-アミノチオカルボニル-2, 4-ジクロロベンゾエートを得た。収率 38.4%

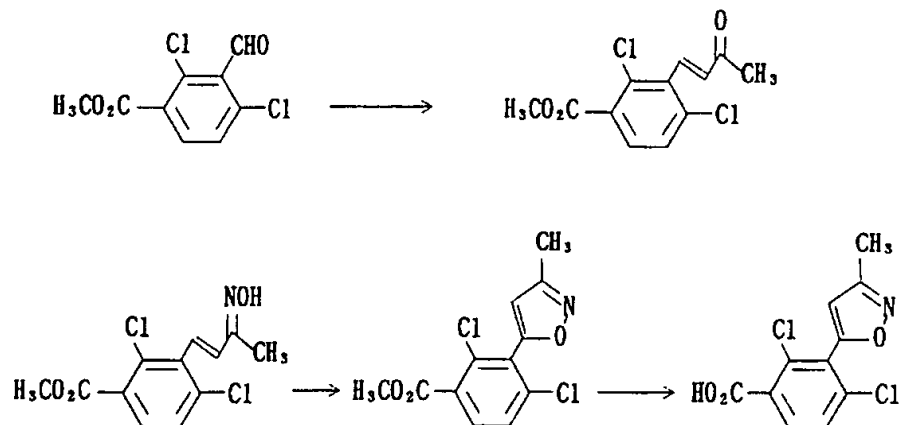
得られたメチル 3-アミノチオカルボニル-2, 4-ジクロロベンゾエート 5.43 g (0.02 モル) とクロルアセトン 1.9 g (0.02 モル) を 30 ml のメチルエチルケトンに溶解して一夜加熱環流した。反応混合物を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出、飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥の後、減圧下に溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して 1.0 g のメチル 2, 4-ジクロロ-3-(4-メチル-1, 3-チアゾール-2-イル) ベンゾエートを得た。収率 16.2%

得られた 2, 4-ジクロロ-3-(4-メチル-1, 3-チアゾール-2-イル) ベンゾエート 1.0 g (0.0033 モル) を 10 ml のエチルアルコールに溶解し、1 規定の苛性ソーダ 10 ml を加え室温で一夜攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ濃塩酸で酸性にして、析出した結晶をろ過、水洗して、0.84 g の 2, 4-ジクロロ-3-(4-メチル-1, 3-チアゾール-2-イル) ベン

ゾイックアシッドを得た。収率 88.4% 物性値

参考例 5

2, 4-ジクロロ-3-(3-メチル-1, 2-イソオキサゾール-5-イル)
ベンゾイックアシッドの製造



メチル 3-ホルミル-2, 4-ジクロロベンゾエート 24.7 g (0.1 モル) をアセトン 120 ml と水 12 ml の溶媒に溶かし、氷水で冷却して 20℃ 以下で 1 規定の苛性ソーダ水溶液 35 ml を 30 分で滴下し、室温で一夜攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ、濃塩酸で酸性にし、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を飽和食塩水で洗浄して、硫酸マグネシウムで乾燥し減圧下濃縮した。残留物をベンゼンに溶解し、触媒量の p-トルエンスルホン酸を加え 4 時間水を除去しながら加熱環流した。放冷後、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し減圧下濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、15.4 g のメチル 2, 4-ジクロロ-3-(3-オキソ-1-ブテニル)ベンゾエートを得た。収率 54.8%

得られたメチル 3-(3-オキソ-1-ブテニル)-2, 4-ジクロロベンゾエート 15.4 g (0.056 モル) と塩酸ヒドロキシアミン 15 g (0.216 モル) をエタノール 80 ml とピリジン 80 ml の溶媒に溶かし、2 時間加熱環流した。反応混合物を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を 1 規

正の塩酸と飽和食塩水でそれぞれ洗浄して、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去した。15.9 gのメチル 2,4-ジクロロ-3-(3-ヒドロキシミノ-1-ブテニル)ベンゾエートを得た。収率98.2%

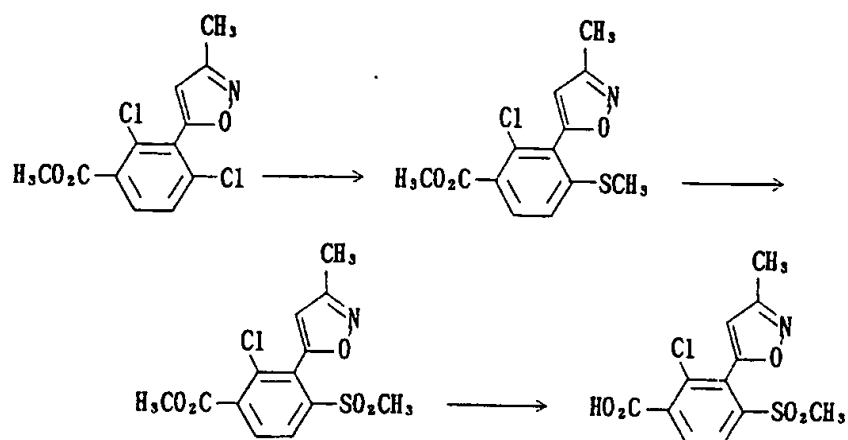
得られたメチル 2,4-ジクロロ-3-(3-ヒドロキシミノ-1-ブテニル)ベンゾエート15.9 g(0.052モル)をテトラヒドロフラン25

0 mlに溶解した中へ、重炭酸水素ナトリウム16.8 g(0.2モル)の水160 ml溶液を加え、次いでヨウ化カリウム30.1 g(0.18モル)とヨウ素14 g(0.055モル)を水120 mlに溶解した水溶液を加えて光を遮断して4時間加熱環流した。反応混合物を氷水に注ぎ、亜硫酸水素ナトリウムを加えた後、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下に溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、8.8 gのメチル 2,4-ジクロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾエートを得た。収率54.5% mp. 84-89°C

得られたメチル 2,4-ジクロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾエート2.0 g(0.0069モル)を21 mlのエチルアルコールに溶解し、1規定の苛性ソーダ水溶液21 mlを加え室温で一夜攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ濃塩酸で酸性にして、析出した結晶を濾過して、水洗浄し、乾燥して1.86 gの2,4-ジクロロ-3-(3-メチル-1,2-オキサゾール-5-イル)ベンゾイックアシッドを得た。収率97.9% mp. 154-156°C

参考例 6

2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾイックアシッドの製造



メチル 2, 4-ジクロロ-3-(3-メチル-1, 3-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾエート 8. 8 g (0. 030 モル) と炭酸カリウム 4. 2 g (0. 030 モル) を 20 ml のジメチルホルムアミドに溶解し、メタンチオール 1. 9 g (0. 038 モル) のジメチルホルムアミド 10 ml の溶液を加え、室温で一夜攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出、飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、7. 49 g のメチル 2-クロロ-3-(3-メチル-1, 3-イソオキサゾール-5-イル)-4-メチルチオベンゾエートを得た。収率 82%

得られたメチル 2-クロロ-3-(3-メチル-1, 3-イソオキサゾール-5-イル)-4-メチルチオベンゾエート 7. 49 g (0. 025 モル) を、30 ml のクロロホルムに溶解し、m-クロロ過安息香酸 13 g (0. 074 モル) を加え室温で 3 時間攪拌した。反応混合物をろ過し、ろ液を 1 規定の苛性ソーダ水溶液、次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、8. 19 g のメチル 3-(3-メチル-1, 3-イソオキサゾール-5-イル)-2-クロロ-4-メタンスルホニルベンゾエートを得た。収率 99%

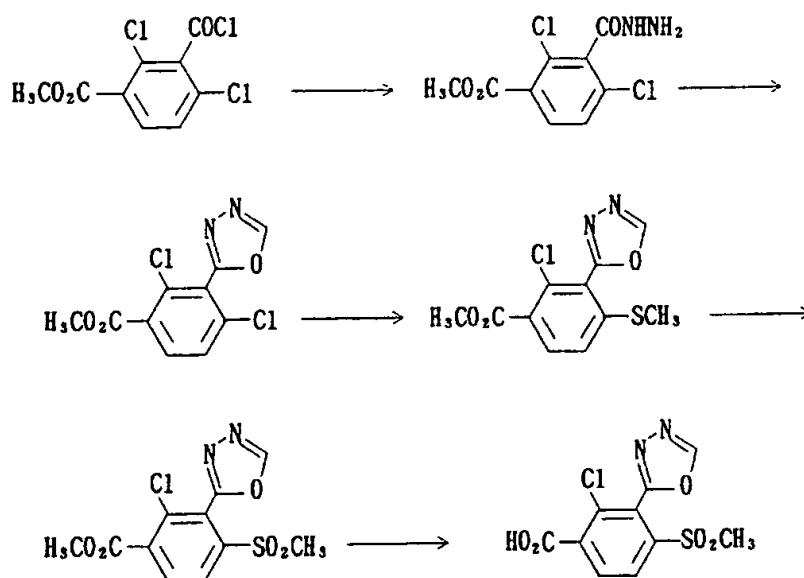
得られたメチル 2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(3-メチル-1, 3-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾエート 8. 19 g (0. 024 モル)

)を75mlのエチルアルコールに溶解し、1規定の苛性ソーダ水溶液75mlを加えて室温で一夜攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ濃塩酸で酸性にして、析出した結晶を濾過、水洗、乾燥後目的物7.49gを白色結晶として得た。収率96%

mp. 225-228°C

参考例7

2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(5-メチル-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ベンゾイックアシッドの製造



3-メトキシカルボニル-2,6-ジクロロベンゾイルクロリド16.3g(0.061モル)のクロロホルム溶液を、包水ヒドラジン9.15g(0.183モル)のクロロホルム150mlの溶液に10°C以下で滴下し、室温で一夜攪拌した。反応終了後不溶物をろ過し、ろ液を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下留去して、白色結晶として3-メトキシカルボニル-2,6-ジクロロベンゾイックヒドラジッド8.89gを得た。収率55.4%

3-メトキシカルボニル-2, 6-ジクロロベンゾイックヒドラジッド 8. 8 g (0. 0338 モル) と塩酸エチルアセトイミデート 4. 6 g (0. 037 モル) をピリジン 170 ml に溶解して 5 時間加熱環流した。放冷後、減圧下ピリジンを留去し、酢酸エチルに溶解し 1 規定の塩酸水溶液、5%炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水でそれぞれ洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下留去した後、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、2. 63 g の油状物としてメチル 2, 4-ジクロロ-3-(5-メチル-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル) ベンゾエートを得た。収率 27. 1 %

メチル 2, 4-ジクロロ-3-(5-メチル-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル) ベンゾエート 2. 63 g (0. 0091 モル) と炭酸カリウム 1. 3 g (0. 0094 モル) を 20 ml のジメチルホルムアミドに溶解し、メタンチオール 0. 65 g (0. 013 モル) を溶解したジメチルホルムアミド 10 ml を加え、室温で一夜攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧下留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、2. 11 g の油状物としてメチル 2-クロロ-3-(5-メチル-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル)-4-メチルチオベンゾエートを得た。収率 77. 3 %

メチル 2-クロロ-3-(5-メチル-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル)-4-メチルチオベンゾエート 2. 1 g (0. 0070 モル) を 20 ml のクロロホルムに溶解し、m-クロロ過安息香酸 3. 7 g (0. 021 モル) を加え室温で 3 時間攪拌した。反応混合物をろ過し、ろ液を 1 規定の苛性ソーダ水溶液、次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、1. 52 g の白色結晶としてメチル 2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(5-メチル-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル) ベンゾエートを得た。収率 65. 2 %

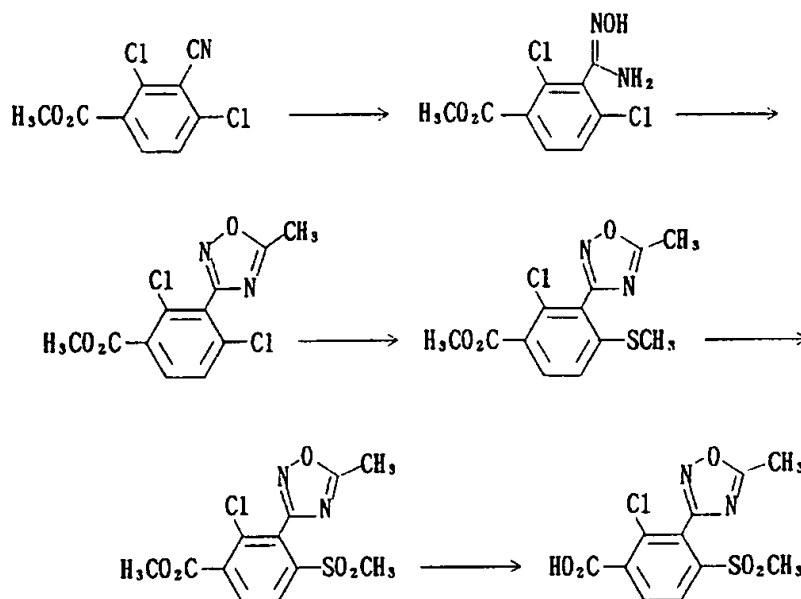
メチル 2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(5-メチル-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル) ベンゾエート 1. 52 g (0. 0046 モル)

を 14 ml のエチルアルコールに溶解し、1 規定の苛性ソーダ 14 ml を加え室温で一晩攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ、濃塩酸で酸性にした。析出した結晶をろ過、水洗した後得られた結晶を乾燥し、1.3 g の白色結晶として目的物を得た。収率 90 %

mp. 201-203°C

参考例 8

2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(5-メチル-1,2,4-オキサジアゾール-3-イル)ベンゾイックアシッドの製造



塩酸ヒドロキシアミン 12.1 g をメタノール 100 ml に溶解した中へ、炭酸ナトリウム 10.2 g を含む水溶液 20 ml を室温下 30 分間で滴下し、次いでメチル 3-シアノ-2,4-ジクロロベンゾエート 8.4 g (0.036 モル) を加え、60°C で 3 時間攪拌した。放冷後、メタノールを減圧下留去し、残留物を酢酸エチルに溶解して、飽和食塩水で洗浄後、減圧下溶媒を留去し、8.55 g のメチル 2,4-ジクロロ-3-(N-ヒドロキシアミジノ)ベンゾエートを得た。収率 89.1 %

メチル 2, 4-ジクロロ-3-(N-ヒドロキシアミジノ)ベンゾエート 8.55 g (0.032 モル) と無水酢酸 10 g (0.098 モル) をトルエン 100 ml に溶解し一夜加熱還流した。放冷後、水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、3.63 g の白色結晶としてメチル 2, 4-ジクロロ-3-(5-メチル-1, 2, 4-オキサジアゾール-3-イル)ベンゾエートを得た。収率 38.9% mp. 70-72°C

メチル 2, 4-ジクロロ-3-(5-メチル-1, 2, 4-オキサジアゾール-3-イル)ベンゾエート 2.75 g (0.095 モル) と炭酸カリウム 1.32 g (0.0095 モル) を 20 ml のジメチルホルムアミドに溶解し、メタンチオール 0.7 g (0.014 モル) を溶解したジメチルホルムアミド 10 ml を加え、室温で一夜攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、2.8 g の白色結晶としてメチル 2-クロロ-3-(5-メチル-1, 2, 4-オキサジアゾール-3-イル)-4-メチルチオベンゾエートを得た。収率 98.5%

mp. 84-85°C

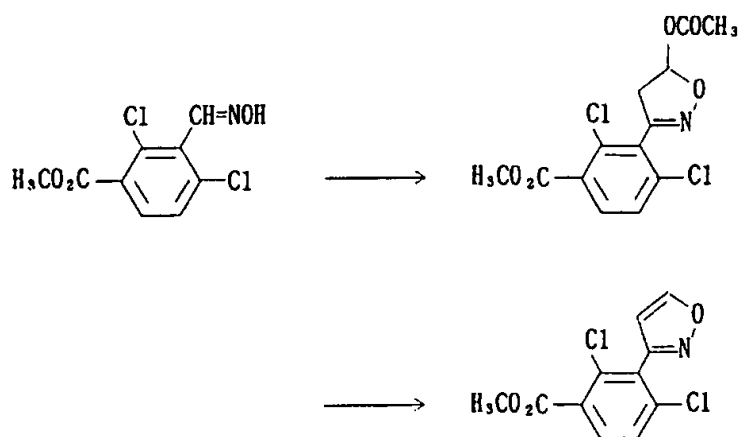
メチル 2-クロロ-3-(5-メチル-1, 2, 4-オキサジアゾール-3-イル)-4-メチルチオベンゾエート 2.8 g (0.0084 モル) を 20 ml のクロロホルムに溶解し、m-クロロ過安息香酸 4.95 g (0.028 モル) を加え室温で 3 時間攪拌した。反応混合物から不溶物をろ別し、ろ液を 1 規定の苛性ソーダ水溶液、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、2.16 g の白色結晶としてメチル 2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(5-メチル-1, 2, 4-オキサジアゾール-3-イル)ベンゾエートを得た。収率 77.9% mp. 118-120°C

メチル 2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(5-メチル-1, 2, 4-オキサジアゾール-3-イル)ベンゾエート 2.16 g (0.0046 モル) を 19 ml のエチルアルコールに溶解し、1 規定の苛性ソーダ 19 ml を加え室

温で一夜攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ濃塩酸で酸性にして、析出した結晶をろ過、水洗、乾燥し、白色結晶として2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(5-メチル-1, 2, 4-オキサジアゾール-3-イル)ベンゾイックアシッド1.65gを得た。収率79.7% mp. 207-210°C

参考例9

メチル 2, 4-ジクロロ-3-(1, 2-イソオキサゾール-3-イル)ベンゾエートの製造



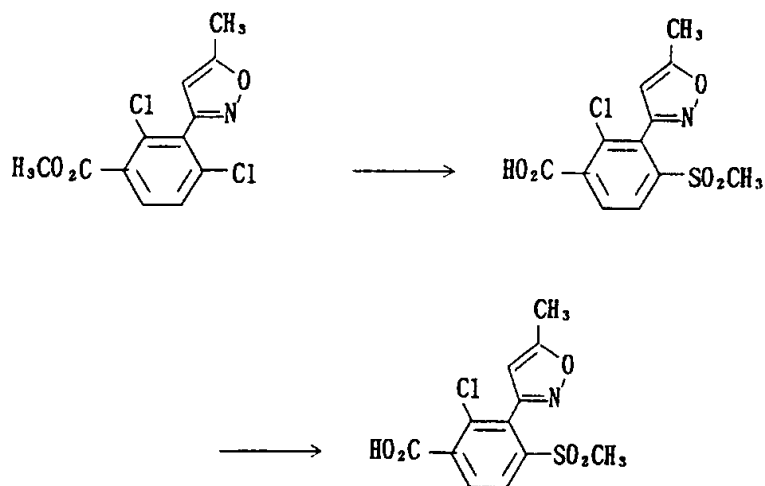
メチル 2, 4-ジクロロ-3-ヒドロキシイミノメチルベンゾエート11.00g (0.0443モル)をジメチルホルムアミド110mlに溶解し、N-ブromoサクシンイミド38.17g (0.214モル)を溶解したジメチルホルムアミド110mlを10°C以下で1時間かけて滴下した。次にトリエチルアミン21.67g (0.214モル)のジメチルホルムアミド110mlの溶液を10°C以下で1時間かけて滴下した。そのままの温度で更に1時間攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ、すばやく塩化メチレンで抽出し、冷水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過後、ろ液にビニルアセテート15.84g (0.184モル)を加え一夜加熱還流した。反応混合物を冷却し、溶媒を減圧下留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、油状物としてメチル 3-(5-アセトキシ-4, 5-ジヒドロ-1, 2-イソオキサゾリン-

3-イル)-2, 4-ジクロロベンゾエート 13.35 gを得た。

得られたメチル 3-(5-アセトキシ-4, 5-ジヒドロ-1, 2-イソオキサゾリン-3-イル)-2, 4-ジクロロベンゾエート 13.35 g (0.0402 モル) をメタノール 300 ml に溶解し濃塩酸 45 ml を加え 5 日間加熱還流した。反応混合物を冷却し、メタノールを減圧下留去して、残留物を酢酸エチルに溶解した後、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、表記化合物 7.19 g の結晶を得た。mp. 54-57°C

参考例 10

メチル 2-クロロ-3-(1, 2-イソオキサゾール-3-イル)-4-メタンサルホンルベンゾエートの製造

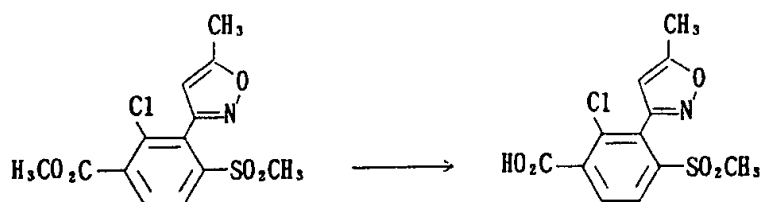


参考例 9 で得られた、メチル 2, 4-ジクロロ-3-(1, 2-イソオキサゾール-3-イル) ベンゾエート 2.90 g (0.0106 モル) と炭酸カリウム 1.46 g (0.0106 モル) を 20 ml のジメチルホルムアミドに溶解し、ジメチルホルムアミド 2 ml にメタンチオール 0.67 g (0.016 モル) を溶解した溶液を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した後、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を

減圧下留去し、得られた残留物を 30 ml のクロロホルムに溶解し、m-クロロ過安息香酸 5.48 g (0.031 モル) を加え室温で 1 時間攪拌した。反応混合物をろ過して、ろ液を 1 規定の苛性ソーダ水溶液、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下留去した後、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、油状物として表記化合物 1.73 g を得た。

参考例 11

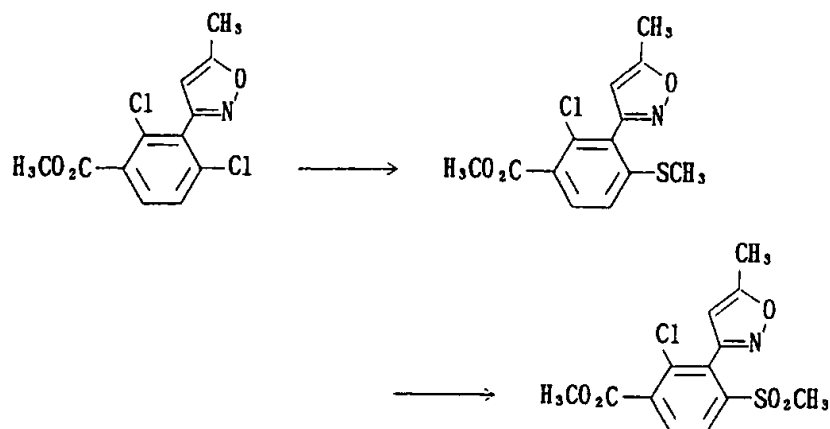
2-クロロ-3-(1,2-イソオキサゾール-3-イル)-4-メタンスルホンルベンゾイックアシッドの製造



参考例 10 で得られた、メチル 2-クロロ-3-(1,2-イソオキサゾール-3-イル)-4-メタンスルホンルベンゾエート 1.73 g (0.0054 モル) を 17 ml のエチルアルコールに溶解し、1 規定の苛性ソーダ水溶液 17 ml を加え室温で一夜攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ、濃塩酸で酸性にして析出した結晶をろ過した。得られた結晶を水で洗浄後、乾燥して結晶として表記化合物 1.32 g を得た。 mp. 182-184 °C

参考例 12

メチル 2, 4-ジクロロ-3-(5-メチル-1, 2-イソキサゾール-3-イル) ベンゾエートの製造

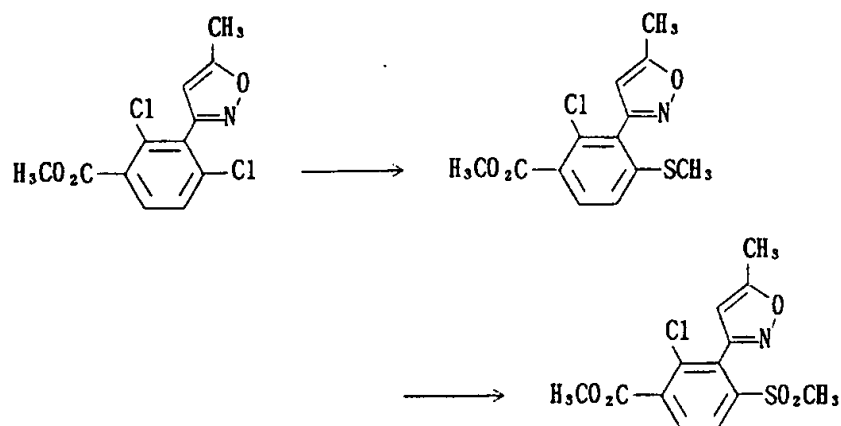


メチル 2, 4-ジクロロ-3-ヒドロキシイミノメチルベンゾエート 15.87 g (0.0639 モル) をジメチルホルムアミド 160 ml に溶解し、ジメチルホルムアミド 160 ml に、N-ブromoサクシンイミド 55.00 g (0.308 モル) を溶解した溶液を 10℃ 以下で 1 時間かけて滴下した。次いで、ジメチルホルムアミド 160 ml にトリエチルアミン 31.3 g (0.309 モル) を溶解した溶液を 10℃ 以下で 1 時間かけて滴下した。終了後、そのままの温度で更に 1 時間攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ、すばやく塩化メチレンで抽出し、冷水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過後、ろ液にイソプロペニルアセテート 21.53 g (0.215 モル) を加え一夜加熱還流した。反応混合物を冷却し、溶媒を減圧下留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、結晶として表記化合物 8.57 g を得た。

mp. 96-97℃

参考例 13

メチル 2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(5-メチル-1, 2-イソキサゾール-3-イル) ベンゾエートの製造

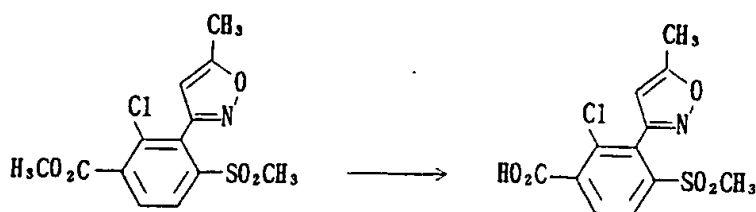


参考例 12 で得られた、メチル 2, 4-ジクロロ-3-(5-メチル-1, 2-イソオキサゾール-3-イル) ベンゾエート 8.57 g (0.0299 モル) と炭酸カリウム 4.2 g (0.03 モル) を 40 ml のジメチルホルムアミドに溶解し、ジメチルホルムアミド 10 ml にメタンチオール 2.9 g (0.06 モル) を溶解した溶液を加え、室温で一夜攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出後、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下留去した後、残留物を 50 ml のクロロホルムに溶解し、m-クロロ過安息香酸 15.5 g (0.089 モル) を加え室温で 1 時間攪拌した。反応混合物をろ過して、ろ液を 1 規定の苛性ソーダ水溶液、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下留去した後、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、白色結晶として表記化合物 4.41 g を得た。

mp. 135-136°C

参考例 14

2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(5-メチル-1, 2-イソオキサゾール-3-イル) ベンゾイックアシッドの製造

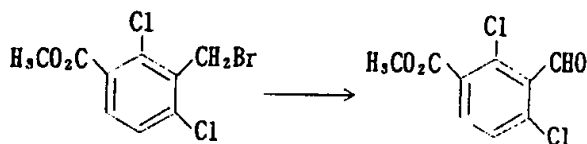


参考例 13 で得られた、メチル 2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(5-メチル-1,2-イソオキサゾール-3-イル)ベンゾエート 4.35 g (0.0132 モル) を 40 ml のエチルアルコールに溶解し、1 規定の苛性ソーダ水溶液 40 ml を加え室温で一晩攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ、濃塩酸で酸性にして析出した結晶をろ過した。得られた結晶を水で洗浄後、乾燥して、白色結晶として表記化合物 3.79 g を得た。

mp. 189-190°C

参考例 15

メチル 2,4-ジクロロ-3-ホルミルベンゾエートの製造



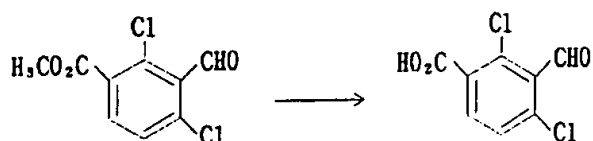
メタノール 100 ml に、28% ナトリウムメチラートのメタノール溶液 26.61 g を加え、氷冷下 25°C 以下で 2-ニトロプロパン 12.29 g を滴下した。次いで、メチル 3-ブロモメチル-2,4-ジクロロベンゾエート 41.16 g を添加後、加熱還流下 30 分攪拌した。反応液は冷却後減圧濃縮して、その残留分を酢酸エチル 1000 ml に溶解し、氷冷下に、1% 水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。有機層を水、次いで飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧濃縮して得られた結晶をベンゼン、次いで n-ヘキサンで洗浄して、目的物メチル 2,4-ジクロロ-3-ホルミルベンゾエートを結晶

として 22.00 g 得た。

mp. 103-104°C

参考例 16

2,4-ジクロロ-3-ホルミルベンゾイックアシッドの製造

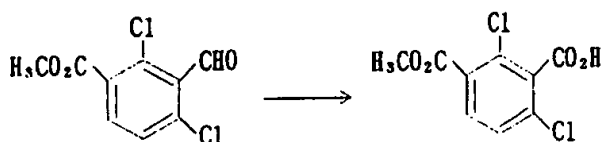


メチル 2,4-ジクロロ-3-ホルミルベンゾエート 1.04 g をエタノール 5 ml に溶解し、1 規定水酸化ナトリウム水溶液 10 ml を加えて、室温で 17 時間攪拌した。反応液を氷水 40 ml にあけ、濃塩酸で酸性とし、析出した結晶を濾過、乾燥の後、目的物 2,4-ジクロロ-3-ホルミルベンゾイックアシッドを結晶として 0.75 g 得た。

mp. 188-190°C

参考例 17

2,6-ジクロロ-3-メトキシカルボニルベンゾイックアシッドの製造

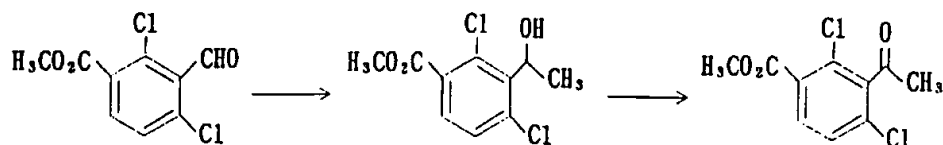


メチル 2,4-ジクロロ-3-ホルミルベンゾエート 24.2 g をアセトン 350 ml に溶解し、E. R. H. Jones et al., J. Chem. Soc., 1953, 2548 の記載に従って調製したジョーンズ試薬 55 ml を、10-15°C に保ちながら滴下した。さらに、10°C 以下で 1.5 時間攪拌した後、反応液にイソプロピルアルコール 50 ml および重曹 20 g を添加して

30分攪拌した。不溶物を濾別して、濾液を濃縮後水300mlを加え、酢酸エチル300mlで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧濃縮して目的物2, 6-ジクロロ-3-メトキシカルボニルベンゾイックアシッドを結晶として25.0g得た。mp.

参考例18

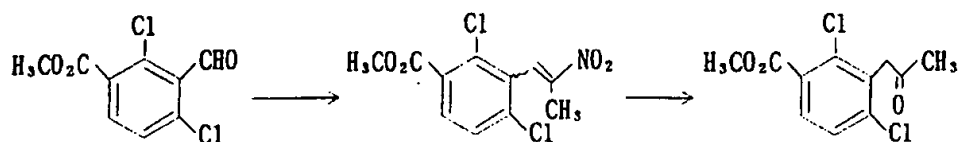
メチル 2, 4-ジクロロ-3-(1-オキソエチル)ベンゾエートの製造



メチル 2, 4-ジクロロ-3-ホルミルベンゾエート 2.47gを乾燥THF20mlに溶解し、 -70°C でメチルマグネシウムブロミド-ジエチルエーテル溶液(3.0mol/l)4.0mlをゆっくり滴下した。滴下終了後、冷浴をはずし、自然に昇温させながら1時間攪拌した。反応混合物を氷水にあげ、希塩酸で酸性とし、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を、水、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧濃縮して、メチル 2, 4-ジクロロ-3-(1-ヒドロキシエチル)ベンゾエートを油状物質として2.42g得た。次に、メチル 2, 4-ジクロロ-3-(1-ヒドロキシエチル)ベンゾエート2.42gをベンゼン10mlに溶解し、二酸化マンガンを4gを加え、1時間加熱還流下攪拌した。さらに、二酸化マンガンを3gを加え、1時間加熱還流下攪拌した。反応液を室温まで冷却し、不溶物を濾別した。濾液は、溶媒を減圧留去し、目的物メチル 2, 4-ジクロロ-3-(1-オキソエチル)ベンゾエート1.75g得た。

参考例19

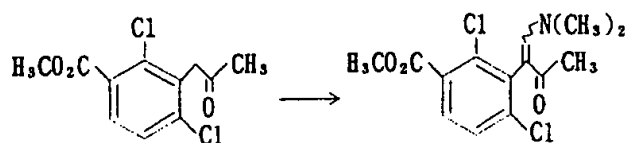
メチル 2, 4-ジクロロ-3-(2-オキソプロピル)ベンゾエートの製造



メチル 2, 4-ジクロロ-3-ホルミルベンゾエート 25.72 g をトルエン 100 ml に添加し、次いでニトロエタン 39.0 g、n-ブチルアミン 1.5 g を添加後、還流下 21 時間反応させた。反応液は、氷水にあげ、酢酸エチルで抽出後 1 規定塩酸、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して、メチル 2, 4-ジクロロ-3-(2-ニトロ-1-プロペニル)ベンゾエート 34.9 g を得た。このものを精製することなく 30.1 g をトルエン 120 ml と水 360 ml の混合溶媒に添加し、次いで鉄粉 20.8 g および塩化第二鉄 0.4 g を加えた後、80℃で濃塩酸 104 g を滴下した。滴下終了後、還流下に 1 時間反応させた。反応液は、冷却後酢酸エチルを添加し、不溶物を濾別した。得られた有機層は、水洗、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧濃縮した後、残留物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製して、メチル 2, 4-ジクロロ-3-(2-オキソプロピル)ベンゾエート 19.53 g を得た。

参考例 20

メチル 2, 4-ジクロロ-3-(2-オキソ-1-ジメチルアミノメチリデンプロピル)ベンゾエートの製造

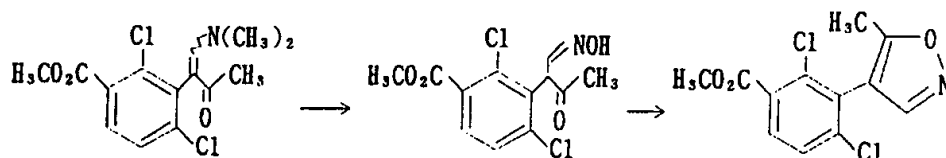


メチル 2, 4-ジクロロ-3-(2-オキソプロピル)ベンゾエート 17.09 g と、N, N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール 60 ml の混合物

を22時間加熱還流させた。反応液は、減圧下に濃縮し、残留物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製して、目的物メチル 2, 4-ジクロロ-3-(2-オキソ-1-ジメチルアミノメチリデンプロピル)ベンゾエート 5.61gを得た。

参考例 21

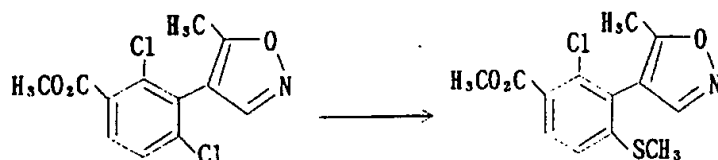
メチル 2, 4-ジクロロ-3-(5-メチルイソオキサゾール-4-イル)ベンゾエートの製造



メチル 2, 4-ジクロロ-3-(2-オキソ-1-ジメチルアミノメチリデンプロピル)ベンゾエート4.10gをジオキサン20mlと水10mlに添加し、塩酸ヒドロキシルアミン0.90gを加え、室温で17時間攪拌した。反応液は氷水にあげ、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧濃縮した後、残留物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製して、オキシム体を異性体混合物として1.8gを得た。このオキシム体をトルエンに溶解し、0.5gのp-トルエンスルホン酸を添加し、加熱還流下30分攪拌した。冷却後、水洗、飽和食塩水洗浄をして、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下に濃縮し、目的物メチル 2, 4-ジクロロ-3-(5-メチルイソオキサゾール-4-イル)ベンゾエート1.42gを得た。

参考例 22

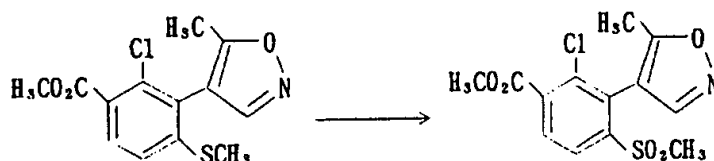
メチル 2-クロロ-3-(5-メチルイソオキサゾール-4-イル)-4-メチルチオベンゾエートの製造



メチル 2, 4-ジクロロ-3-(5-メチルイソオキサゾール-4-イル)ベンゾエート 1. 42 gをDMF 20 mlに溶解し、炭酸カリウム0. 70 gを添加後、メチルメルカプタン0. 35 gのDMF溶液を滴下した。室温で17時間攪拌の後、氷水にあげ、酢酸エチルで抽出した。有機層は、水洗および飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して、目的物メチル 2-クロロ-3-(5-メチルイソオキサゾール-4-イル)-4-メチルチオベンゾエート1. 17 gを得た。

参考例 2 3

メチル 2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(5-メチルイソオキサゾール-4-イル)ベンゾエートの製造



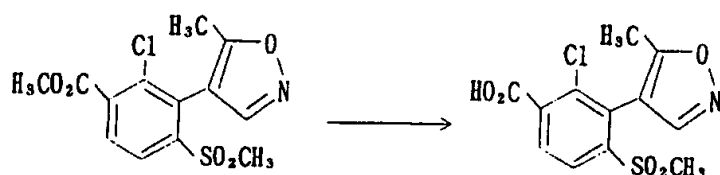
メチル 2-クロロ-3-(5-メチルイソオキサゾール-4-イル)-4-メチルチオベンゾエート1. 17 gをクロロホルム20 mlに溶解させ、室温でm-クロロ過安息香酸2. 10 gを添加し、室温で74時間攪拌した。反応液は、飽和重曹水で3回洗浄後、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧濃縮し、残留物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製して、目的物メチル 2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(5-メチルイソオキ

マソール-4-イル) ベンゾエートを結晶として0.84 g得た。

mp 137-142°C

参考例 24

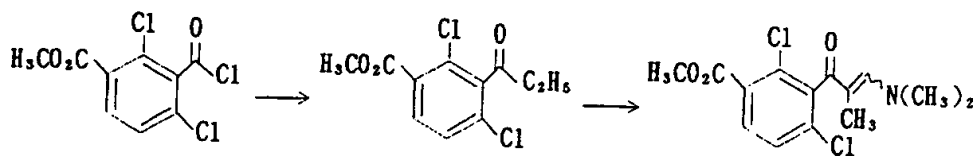
2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(5-メチルイソオキサゾール-4-イル) ベンゾイックアシッドの製造



メチル 2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(5-メチルイソオキサゾール-4-イル) ベンゾエート 0.84 gをジオキサン20 mlに溶解し、濃塩酸10 mlを添加後、加熱還流下に16時間攪拌した。冷却後、ジオキサンを留去して、酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧濃縮し、残留物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製して、目的物2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(5-メチルイソオキサゾール-4-イル) ベンゾイックアシッドを結晶として0.69 g得た。

参考例 25

メチル 2,4-ジクロロ-3-(2-ジメチルアミノメチリデン-1-オキソプロピル) ベンゾエートの製造



メチルマロン酸ジメチルエステル 13.32 gをトルエン150 mlに溶解

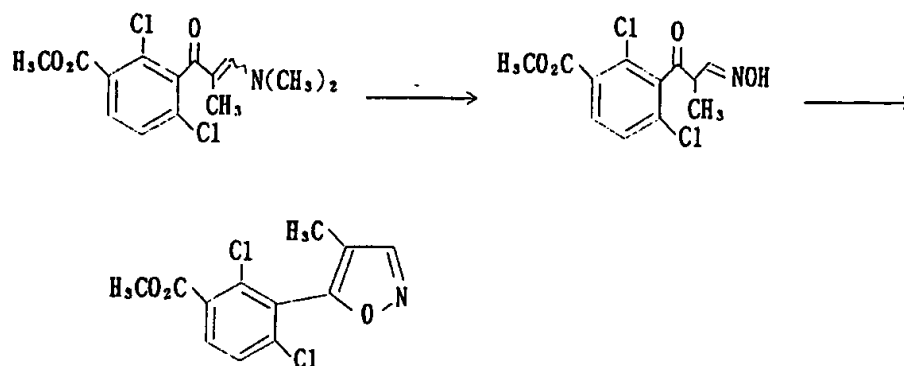
し、マグネシウムエチラート 10.43 gを加えて、加熱還流下2時間攪拌した。反応液を冷却後、減圧でトルエンとともに低沸点分を留去し、残留分をトルエン200 mlに溶解した。この中に、室温で3-メトキシカルボニル-2,6-ジクロロベンゾイルクロリド 24.40 gを加え、室温で1時間さらに加熱還流下4.5時間攪拌した。反応液は、冷却後氷水に空け、濃塩酸で酸性とし、抽出した有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下に濃縮して、結晶としてメチル 2,4-ジクロロ-3-(3,3-ジメトキシカルボニル-1-オキソプロピル)ベンゾエート34.3 gを得た。

このものを水40 mlと濃硫酸8 mlから調製した希硫酸と酢酸63 mlに添加し、加熱還流下12.5時間攪拌した。冷却後氷水にあげ、酢酸エチルで抽出し、水洗、飽和食塩水洗浄の後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去後、残留物をDMFに溶解し、炭酸カリウム存在下にヨウ化メチル常法に従ってエステル化を行い、3-プロピオフェノン体19.31 gを得た(純度50%)。この粗生成物の14.29 gをN,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール60 mlに添加し、加熱還流下23.5時間攪拌した。冷却後、減圧下に低沸点分を留去し、残留物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製して、目的物メチル 2,4-ジクロロ-3-(2-ジメチルアミノメチリデン-1-オキソプロピル)ベンゾエート7.75 gを得た。

mp. 127.5-128°C

参考例 26

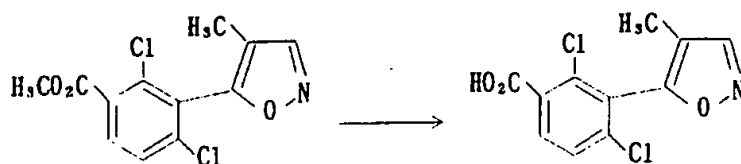
メチル 2,4-ジクロロ-3-(4-メチルイソオキサゾール-5-イル)ベンゾエートの製造



メチル 2, 4-ジクロロ-3-(2-ジメチルアミノメチリデン-1-オキソプロピル)ベンゾエート 7.57 g をジオキサン 30 ml と水 16 ml に溶解し、塩酸ヒドロキシルアミン 1.70 g を添加し、室温で 17 時間攪拌した。減圧下に溶媒を留去後、得られた残留物を酢酸エチルに溶解し、飽和食塩水で洗浄してから、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後、得られた粗オキシム体をトルエン 30 ml に溶解し、0.5 g の p-トルエンスルホン酸を添加後、加熱還流下に 14.5 時間攪拌した。反応液を冷却後、水洗、飽和食塩水洗浄を行い、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧濃縮後、得られた残留分はシリカゲルクロマトグラフィーで精製して、目的物メチル 2, 4-ジクロロ-3-(4-メチルイソオキサゾール-5-イル)ベンゾエート 0.83 g を得た。

参考例 27

2, 4-ジクロロ-3-(4-メチルイソオキサゾール-5-イル)ベンゾイックアシッドの製造

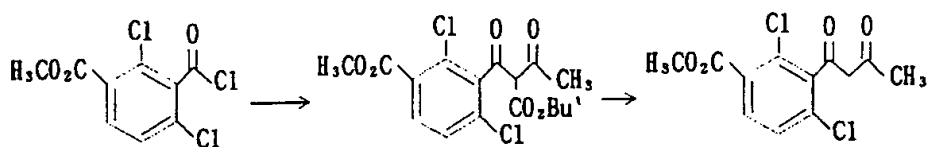


メチル 2, 4-ジクロロ-3-(4-メチルイソキサゾール-5-イル)ベンゾエート 0.83 g をジオキサン 20 ml に溶解し、濃塩酸 5 ml を添加後、加熱還流下に 15.5 時間攪拌した。冷却後ジオキサンを留去して、酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧濃縮し、残留物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製して、目的物 2, 4-ジクロロ-3-(4-メチルイソキサゾール-5-イル)ベンゾイックアシッドを結晶として 0.48 g 得た。

mp. 248-252°C

参考例 28

2, 6-ジクロロ-3-メトキシカルボニルベンゾイルアセトンの製造

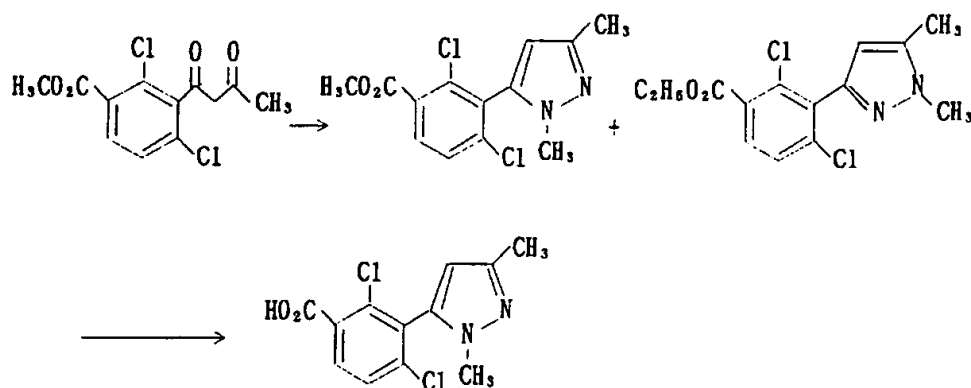


マグネシウムエチレート 1.65 g をトルエン 30 ml に懸濁させ、60~70°C でアセト酢酸 tert-ブチルエステル 2.28 g を滴下した。2 時間加熱還流した後、室温まで冷却し、2, 6-ジクロロ-3-メトキシカルボニルベンゾイルクロリド 3.85 g を滴下し、室温で 2 時間、さらに 50~100°C で 3 時間攪拌した。室温まで冷却し、反応混合物に希塩酸を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層から 5% 炭酸ナトリウム水溶液でアルカリ抽出した。水層にクロロホルムを加え、希塩酸で酸析、抽出を行い、有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水

硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧濃縮して、2-(2,6-ジクロロ-3-メトキシカルボニルベンゾイル)アセト酢酸tert-ブチルエステル2.80gを得た。このものにトルエン45mlを加え、p-トルエンスルホン酸一水和物0.2gを添加して、加熱還流下6時間攪拌した。反応液を冷却後、酢酸エチル200mlを加え、水200mlで二回洗浄の後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧濃縮して、2,6-ジクロロ-3-メトキシカルボニルベンゾイルアセトン2.10gを得た。

参考例29

2,4-ジクロロ-3-(1,3-ジメチルピラゾール-5-イル)ベンゾイックアシッドの製造



2,6-ジクロロ-3-メトキシカルボニルベンゾイルアセトン 2.10g
をエタノール10mlに溶解し、メチルヒドラジン0.34gを添加後、室温で
3日間攪拌した。反応液を濃縮後、残留物をシリカゲルクロマトグラフィーで精
製して、2,4-ジクロロ-3-(1,3-ジメチルピラゾール-5-イル)ベ
ンゾイックアシッド エステルをメチルエステルとエチルエステルの混合物とし
て1.75g得た。このエステル混合物1.75gをエタノール20mlに溶解し
、1規定水酸化ナトリウム水溶液20mlを加えて、室温で17時間攪拌した。
反応液を氷水60mlにあげ、濃塩酸で酸性とし、析出した結晶を濾過、乾燥の

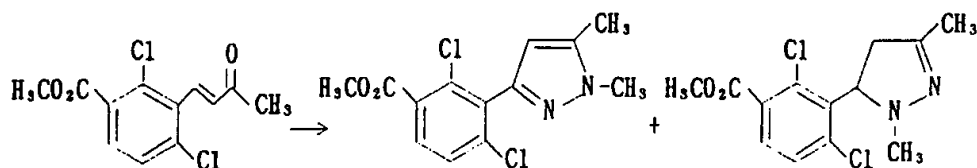
後、目的とする 2, 4-ジクロロ-3-(1, 3-ジメチルピラゾール-5-イル) ベンゾイックアシッドを結晶として 1. 50 g 得た。

mp. 204-208°C

参考例 30

メチル 2, 4-ジクロロ-3-(1, 5-ジメチルピラゾール-3-イル)

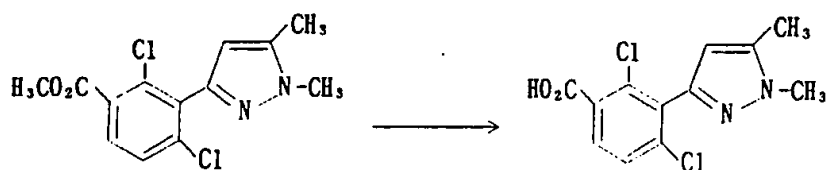
ベンゾエートの製造



メチル 2, 4-ジクロロ-3-(3-オキソ-1-ブテニル) ベンゾエート
11.2 g をエタノール 40 ml に溶解し、メチルヒドラジン 1.89 g を添加
後、室温で一晩攪拌した後、メチルヒドラジン 0.38 g を添加して、さらに
室温で 2 時間攪拌した。反応液を濃縮して、カラムクロマトグラフィーで精製し
て、メチル 2, 4-ジクロロ-3-(4, 5-ジヒドロ-1, 3-ジメチルピ
ラゾール-5-イル) ベンゾエート 10.0 g と共に目的とするメチル 2, 4
-ジクロロ-3-(1, 5-ジメチルピラゾール-3-イル) ベンゾエート 0
.80 g を得た。

参考例 31

2, 4-ジクロロ-3-(1, 5-ジメチルピラゾール-3-イル) ベンゾイ
ックアシッドの製造

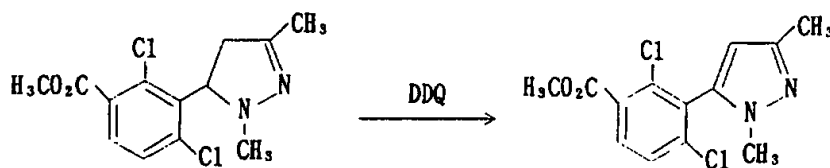


メチル 2, 4-ジクロロ-3-(1, 5-ジメチルピラゾール-3-イル)ベンゾエート 0. 70 g をエタノール 7 ml に溶解し、1 規定水酸化ナトリウム水溶液 5 ml を加えて、室温で 17 時間攪拌した。反応液を氷水 20 ml に空け、濃塩酸で酸性とし、析出した結晶を濾過、乾燥の後、目的とする 2, 4-ジクロロ-3-(1, 5-ジメチルピラゾール-3-イル)ベンゾイックアジッドを結晶として 0. 60 g 得た。

mp. 222-225°C

参考例 32

メチル 2, 4-ジクロロ-3-(1, 3-ジメチルピラゾール-5-イル)ベンゾエートの製造



メチル 2, 4-ジクロロ-3-(4, 5-ジヒドロ-1, 3-ジメチルピラゾール-5-イル)ベンゾエート 6. 0 g をベンゼン 50 ml に溶解し、2, 3-ジヒドロ-5, 6-ジシアノベンゾキノン (DDQ) 9. 1 g を添加して、加熱還流下に 6 時間攪拌した。冷却後、不溶物を濾別し、濾液を 1 規定水酸化ナトリウム水溶液で 2 回洗浄し、次いで水洗、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧濃縮して、残留物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製して、目的とするメチル 2, 4-ジクロロ-3-(1, 3-ジメチ

ルピラゾール-5-イル) ベンゾエート 1.20 gを得た。

参考例 33

メチル 2,4-ジクロロ-3-ホルミルベンゾエートの製造



メタノール100mlに28%ナトリウムメチラートのメタノール溶液26.61gを加え、水冷下25℃以下で2-ニトロプロパン12.29gを滴下した。次いでメチル 3-ブロモメチル-2,4-ジクロロベンゾエート41.16gを添加後、加熱還流下30分攪拌した。反応液は冷却後、減圧濃縮して、その残留分を酢酸エチル1000mlに溶解し、水冷下に1%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。有機層を水、次いで飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧濃縮して、得られた結晶をベンゼン、次いで、n-ヘキサンで洗浄して、目的物メチル 2,4-ジクロロ-3-ホルミルベンゾエートを結晶として、22.00g得た。

〔除草剤〕

本発明化合物は、畑作条件で、土壌処理、茎葉処理のいずれの方法でも高い除草活性を示し、アキノエノコログサ、オナモミ、イヌビユ、エンバク等の各種の畑雑草等に高い効力を示し、トウモロコシ、小麦、大麦等の麦類、大豆、ワタ等の作物に選択性を示す化合物も含まれている。

また、本発明化合物は、作物、観賞用植物、果樹等の有用植物に対し、生育抑制作用等の植物成長調節作用を示す化合物も含まれている。

また本発明化合物は、特に水田雑草のノビエ、タマガヤツリ、オモダカ、ホタルイ等の雑草に対し、優れた殺草効力を有し、イネに選択性がある。

更に本発明化合物は果樹園、芝生、線路端、空き地等の雑草の防除にも適用することができる。

本発明除草剤は、本発明化合物の1種又は2種以上を有効成分として含有する。本発明化合物を実際に施用する際には他成分を加えず純粋な形で使用できるし、また農薬として使用する目的で一般の農薬のとり得る形態、即ち、水和剤、粒剤、粉剤、乳剤、水溶剤、懸濁剤、フロアブル等の形態で使用することもできる。添加剤および担体としては固型剤を目的とする場合は、大豆粉、小麦粉等の植物性粉末、珪藻土、燐灰石、石こう、タルク、ベントナイト、パイロフィライト、クレイ等の鉱物性微粉末、安息香酸ソーダ、尿素、芒硝等の有機及び無機化合物が使用される。液体の剤型を目的とする場合は、ケロシン、キシレンおよびソルベントナフサ等の石油留分、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アルコール、アセトン、トリクロルエチレン、メチルイソブチルケトン、鉱物油、植物油、水等を溶剤として使用する。これらの製剤において均一かつ安定な形態をとるために、必要ならば界面活性剤を添加することもできる。

本発明除草剤における有効成分濃度は、前述した製剤の形により種々の濃度に変化するものであるが、例えば、水和剤に於いては、5～90%、好ましくは10～85%：乳剤に於いては、3～70%、好ましくは5～60%：粒剤に於いては、0.01～50%、好ましくは、0.05%～40%の濃度が用いられる。

このようにして得られた水和剤、乳剤は水で所定の濃度に希釈して懸濁液或いは乳濁液として、粒剤はそのまま雑草の発芽前又は発芽後に散布処理もしくは混和処理される。実際に本発明除草剤を適用するに当たっては1ヘクタール当たり有効成分0.1g以上の適当量が施用される。

又、本発明除草剤は公知の殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤、植物成長調整剤、肥料等と混合して使用することも出来る。特に、除草剤と混合使用することにより、使用薬量を減少させることが可能である。又、省力化をもたらすのみならず、混合薬剤の相乗作用により一層高い効果も期待できる。その場合、複数の公知除草剤との組合せも可能である。

本発明除草剤と混合使用するにふさわしい薬剤としては、ジフルフェニカン、プロパニル等のアニリド系除草剤、アラクロール、ブレチラクロール等のクロロアセロアニリド系除草剤、2,4-D、2,4-DB等のアリアルオキシアルカン酸系除草剤、ジクロホップーメチル、フェノキサプロップーエチル等のアリアルオキシフェノキシアルカン酸系除草剤、ジカンバ、ピリチオバック等のアリアルカルボン酸系除草剤、イマザキン、イマゼタピル等のイミダゾリノン系除草剤、ジウロン、イソプロツロン等のウレア系除草剤、クロルプロファミン、フェンメジファミン等のカーバメート系除草剤、チオベンカルブ、EPTC等のチオカーバメート系除草剤、トリフルラリン、ペンジメタリン等のジニトロアニリン系除草剤、アシフルオルフェン、ホメサフェン等のジフェニルエーテル系除草剤、ベンスルフロナーメチル、ニコスルフロンのスルホニルウレア系除草剤、メトリブジン、メタミトロン等のトリアジノン系除草剤、アトラジン、シアナジン等のトリアジン系除草剤、フルメツラム等のトリアゾピリミジン系除草剤、プロモキシニル、ジクロベニル等のニトリル系除草剤、クロリダゾン、ノルフルラゾン等のピリダジノン系除草剤、グリホサート、グルホシネート等のリン酸系除草剤、パラコート、ジフェンゾコート等の4級アンモニウム塩系除草剤、フルミクロラックーベンチル、フルチアセトーメチル等の環状イミド系除草剤、その他として、イソキサベン、エトフメセート、オキサジアゾン、キンクロラック、クロマゾン、スルコトリオン、シンメチリン、ジチオピル、ピラゾレート、ピリデート、フルボキサム、ペンタゾン、ペンフルセート、更に、セトキシジム、トラルコキ

ジム等のシクロヘキサジオン系除草剤等が挙げられる。又、これらの組み合わせた物に植物油及び油濃縮物を添加することも出来る。

【実施例】

〔除草剤〕

次に、本発明除草剤に関する製剤例を若干示すが、有効成分化合物、添加物及び添加割合は、本実施例にのみ限定されることなく、広い範囲で変更可能である。製剤実施例中の部は重量部を示す。

実施例 5 水和剤

本発明化合物	20部
ホワイトカーボン	20部
ケイソウ土	52部
アルキル硫酸ソーダ	8部

以上を均一に混合、微細に粉碎して、有効成分20%の水和剤を得た。

実施例 6 乳剤

本発明化合物	20部
キシレン	55部
ジメチルホルムアミド	15部
ポリオキシエチレンフェニルエーテル	10部

以上を混合、溶解して有効成分20%の乳剤を得た。

実施例 7 粒剤

本発明化合物	5部
タルク	40部
クレー	38部
ベントナイト	10部
アルキル硫酸ソーダ	7部

以上を均一に混合して微細に粉碎後、直径 0.5～1.0 mm の粒状に造粒して有効成分 5 % の粒剤を得た。

【発明の効果】

次に本発明除草剤の効果に関する試験例を示す。

除草効果は下記の調査基準に従って調査し、殺草指数で表した。

調査基準

殺 草 率	殺 草 指 数
0 %	0
20～29 %	2
40～49 %	4
60～69 %	6
80～89 %	8
100 %	10

また、1、3、5、7、9の数値は、各々0と2、2と4、4と6、6と8、8と10の中間の値を示す。また、殺草率は次の計算式により算出した。

(無処理区の地上部生草重－処理区の地上部生草重)

$$\text{殺草率 (\%)} = \frac{\text{無処理区の地上部生草重} - \text{処理区の地上部生草重}}{\text{無処理区の地上部生草重}} \times 100$$

試験例 1 畑作茎葉散布処理試験

200 cm² のポットに土壌を充填し、イチビ、イヌビユ、オナモミ、アキノエノコログサ、エンバク、トウモロコシ、コムギの各種子を播き、覆土後温室内で生育させた。各植物が5～30 cmの草丈に生育した時点で各供試化合物の実施例6に示した乳剤の水希釈液を、有効成分が250 g/haになるように小型噴霧器にて茎葉部に散布した。3週間後に除草効果及び作物薬害を調査し、その結果を第22表に示した。

第 22 表

化合物番号	薬量 g/ha	イビ	イビユ	オホミ	7キ/ 1/100g	エソバク	トウモロコシ	コムギ
I - 67	250	10	10	10	10	6	0	2
I - 115	"	10	10	10	10	9	2	0
I - 116	"	9	9	10	10	9	0	0
I - 117	"	9	9	9	8	5	0	-
I - 118	"	9	10	9	10	6	0	-
I - 121	"	10	10	10	10	10	0	-
I - 123	"	8	10	6	8	0	0	0
I - 126	"	9	10	10	10	8	0	-
I - 128	"	7	9	8	10	10	0	0
I - 130	"	8	10	10	6	6	1	-
III - 6	"	7	10	10	10	6	0	0
IV - 9	"	10	8	6	10	6	-	0
IV - 17	"	10	10	10	10	5	-	0
IV - 67	"	9	10	10	10	0	0	0

試験例 2 水田茎葉処理試験

表面積が 100 cm^2 のポットに水田土壌を充填し、代掻き後、ノビエ、ホタルイ、コナギおよびオモダカの種子を播種したのち、2葉期のイネを移植した。これを温室内で生育させ、各雑草が1～1.5葉期になった時点で水深3cmに湛水した後、各供試化合物の実施例5で示した水和剤の水希釈液を、有効成分が 63 g/ha となるように滴下処理した。処理3週間後に除草効果およびイネの被害程度を調査し、その結果を第23表に示した。

第 23 表

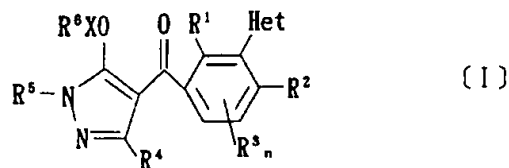
化合物 番号	薬量 g/h a	バエ	ハルイ	コナギ	移植体
I-115	63	10	7	8	0
I-116	"	10	7	9	1
I-117	"	8	6	7	0
I-118	"	10	8	7	0
I-119	"	10	8	7	0
I-120	"	10	6	8	0
I-121	"	10	8	8	1
I-129	"	10	6	7	0
I-135	"	10	8	8	1
III-6	"	10	6	8	0
IV-9	"	10	8	8	1
IV-17	"	10	8	6	0
IV-67	"	9	8	8	0

産業上の利用の可能性：

以上説明したように、本発明化合物は優れた除草活性及び作物選択性を有するため、本発明化合物を含有する組成物は除草剤として有用である。

請 求 の 範 囲

1. 式 (I)



〔式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は相異なって、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、 C_{1-6} ハロアルキル基、 C_{1-6} ハロアルコキシ基、 C_{1-6} アルキルチオ基、 C_{1-6} アルキルスルフィニル基又は C_{1-6} アルキルスルホニル基を表す。

n は 0、1、2 を表す。 n が 2 のとき、 R^3 は同一でも相異なってもよい。

Het は、炭素原子部分で結合する、 R^7 および R^8 で置換されてもよい N、O 若しくは S 原子を 1 から 3 個含む飽和あるいは不飽和 5 員ヘテロ環基を表す。

R^4 は、水素原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} ハロアルキル基、ヒドロキシ C_{1-6} アルキル基、又は C_{1-6} アルコキシ C_{1-6} アルキル基を表す。

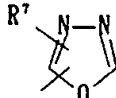
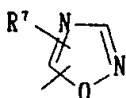
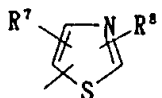
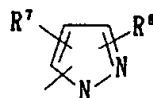
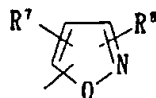
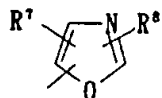
R^5 は、水素原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{2-6} アルケニル基又は C_{2-6} アルキニル基を表す。

R^6 は、 C_{1-6} アルキル基、 C_{3-6} シクロアルキル基、(C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基、 C_{1-6} ハロアルキル基、 C_{1-6} ハロアルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい) フェニル基を表す。

X は、 SO_2 、 $(CH_2)_mCO$ 、アルキル基で置換されてもよい C_{1-6} アルキレン基または単結合を表す。

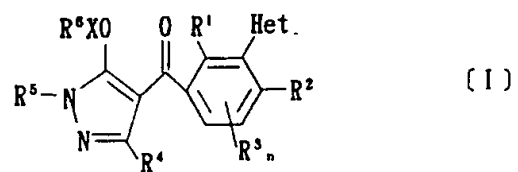
m は 0、1、2、3 を表す。) で表される化合物。

2. H e t が、



〔式中、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立して水素原子、 C_{1-6} アルキル基又は
 C_{1-6} アルコキシ基、ハロゲン原子または C_{1-6} ハロアルキル基を表す。〕
で表される群から選ばれた一種である請求項 1 記載の化合物。

3. 式〔I〕



〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 $Het.$ 、 X 及び n は、前記と同じ意味を表す。〕

で表される化合物の一種又は二種以上を有効成分として含有することを特徴とする除草剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01423

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C07D231/20, 403/10, 413/10, 417/10, A01N43/56, 43/76, 43/78, 43/80, 43/82

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C07D231/20, 403/10, 413/10, 417/10, A01N43/56, 43/76, 43/78, 43/80, 43/82

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO, 96/26206, A (BASF AG.), August 29, 1996 (29. 08. 96) (Family: none)	1 - 3
A	JP, 62-53971, A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), March 9, 1987 (09. 03. 87) & EP, 203428, A & US, 4744815, A	1 - 3
A	JP, 2-173, A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), January 5, 1990 (05. 01. 90) & EP, 282944, A & US, 5175299, A	1 - 3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 24, 1997 (24. 06. 97)

Date of mailing of the international search report

July 1, 1997 (01. 07. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ C07D231/20, 403/10, 413/10, 417/10, A01N43/56, 43/76, 43/78, 43/80, 43/82		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ C07D231/20, 403/10, 413/10, 417/10, A01N43/56, 43/76, 43/78, 43/80, 43/82		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO, 96/26206, A (ビーエーエス アクチエンゲゼルシャフト) 29. 8月. 1996 (29. 08. 96) (ファミリーなし)	1-3
A	JP, 62-53971, A (日産化学工業株式会社) 9. 3月. 1987 (09. 03. 87) & EP, 203428, A&US, 4744815, A	1-3
A	JP, 2-173, A (日産化学工業株式会社) 5. 1月. 1990 (05. 01. 90) & EP, 282944, A&US, 5175299, A	1-3
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 24. 06. 97		国際調査報告の発送日 01.07.97
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 佐野 整 博 電話番号 03-3581-1101 内線 3452